

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

И. А. Порошина

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ
СТРУКТУРНОЙ РЕФРАКТОМЕТРИИ
И КРИСТАЛЛООПТИКИ
ДЛЯ ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

НОВОСИБИРСК
2014

УДК 541.65+549.08: 548.315
ББК 26.3
П59

Печатается по решению
Редакционно-издательского
совета ФГБОУ ВПО «НГПУ»

*Подготовлено и издано в рамках реализации
Программы стратегического развития
ФГБОУ ВПО «НГПУ» на 2012-2016 г.г.*

Рецензенты:

д-р техн. наук, науч. консультант ЗАО «ЭКОСТАР-НАУТЕХ»

Н. П. Коцупало;

канд. техн. наук, доц. кафедры химии ФГБОУ ВПО «НГПУ»

О. И. Михеенко;

канд. геогр. наук, проф.,

зав. кафедрой физической географии и туризма

ФГБОУ ВПО «НГПУ»

Н. В. Гуляева

Порошина, И. А.

П59

Развитие методов структурной рефрактометрии и кристаллооптики для дисперсных минералов и неорганических соединений : монография / И. А. Порошина ; Минобразования и науки РФ, Новосиб. гос. пед. ун-т. – Новосибирск : Изд-во НГПУ, 2014. – 164с.

ISBN 978-5-00023-329-0

В монографии показаны экспериментальные, графические и расчетные методики определения рефракции и оптической ориентировки анизотропных кристаллов по кристаллографическим направлениям для дисперсных минералов и неорганических соединений. Приведены основы кристаллооптики.

Издание может быть полезным для аспирантов и студентов естественнонаучных специальностей.

УДК 541.65+549.08: 548.315
ББК 26.3

ISBN 978-5-00023-329-0

© Порошина И. А., 2014
© ФГБОУ ВПО «НГПУ», 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
Глава 1. Литературный обзор работ по связи рефрактометрических констант с составом, структурой и термодинамическими параметрами.....	7
1.1. Изучение связи кристаллооптических констант минералов с химическим составом и структурой.....	9
1.2. Теоретические исследования показателей преломления в физике.....	15
1.3. Развитие метода структурной рефрактометрии в физической химии.....	22
Глава 2. Определение типа плотнейшей упаковки анионов и структурного родства соединений по эффекту оптической смесимости.....	26
2.1. Эффект оптической смесимости в продуктах твердофазных реакций.....	27
2.2. Изучение эффекта оптической смесимости при механическом растирании.....	37
2.3. Эффект оптической смесимости в гидротермальных системах.....	42
Глава 3. Методы и приемы структурной рефрактометрии для тонкодисперсных минералов.....	50
3.1. Расчетно-графические приемы определения структуры.....	50
3.2. Определение типов химических связей по диаграммам.....	62
3.3. Определение координации катионов в структурах оксидов и силикатов.....	72
Глава 4. Метод структурной кристаллооптики для мелкозернистых минералов и неорганических соединений.....	88
4.1. Связь морфологии кристаллов с направлением структурных мотивов.....	88
4.2. Зависимость показателей преломления анизотропных кристаллов от ориентации структурных мотивов.....	94
4.3. Методика расчета атомной и электронной поляризуемости по направлениям кристаллографических осей кристалла.....	103
4.4. Учет металлоидных связей при расчетах анизотропии поляризуемости.....	111
Глава 5. Применение метода структурной кристаллооптики к дисперсным минералам и кислородным неорганическим соединениям.....	122
5.1. Изучение структуры лазаренкоита.....	122
5.2. Определение структуры дисперсных гидрогаллосиликатов лития.....	125
5.3. Построение структурной модели гидроалюминатов лития.....	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	135
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	149

ПРЕДИСЛОВИЕ

Бурное развитие науки и техники требует использования различных материалов. Оценка их свойств как экспериментальными, так и расчетными методами представляет актуальную научную проблему. Рефрактометрия - это совокупность экспериментальных и расчетных методов физико-химического исследования жидкостей, твердых тел и растворов, основанных на измерении их показателя преломления. Основными достоинствами метода являются быстрота измерений, малый расход вещества. Рефракция (преломление света) известна с 18 века, когда был создан первый рефрактометр – прибор, определяющий показатели преломления жидкостей и твердых тел. Это важная константа, позволяющая уточнить химическую природу вещества, определить степень его чистоты, концентрацию растворов.

Наибольшее распространение получил способ определения показателя преломления по предельному углу преломления, или метод полного внутреннего отражения. Важной деталью рефрактометров, основанных на определении предельного угла, является измерительная призма из оптического стекла с точно известным показателем преломления. Поэтому каждый рефрактометр пригоден для измерения показателей преломления растворов только в определенном интервале значений. Показатель преломления бинарных растворов во многих случаях линейно зависит от их состава, который может быть определен с помощью калибровочного графика. Применение рефрактометров в промышленных лабораториях началось в 80-х годах XIX века. Для рефрактометрии растворов в широких диапазонах концентраций пользуются таблицами или эмпирическими формулами, важнейшие из которых (для растворов сахарозы, этанола и др.) утверждаются международными соглашениями и лежат в основе построения шкал специализированных рефрактометров для анализа промышленной и сельскохозяйственной продукции. Автоматические рефрактометры нового поколения используют на производствах при контроле технологических процессов и автоматическом управлении ими.

В настоящее время рефрактометры широко применяются в различных отраслях промышленности, а именно:

- химической промышленности при определении концентрации различных растворов, органических растворителей, получении фунгицидов и удобрений,
- в экспериментальной минералогии для измерения концентрации растворов во время процесса роста кристаллов;
- для контроля степени полимеризации в процессах производства пластмассы и синтетической смолы; измерении концентрации растворов полиамидов при получении полимеров, поликарбонатов;
- производстве волокна, бумаги и клея и текстильной промышленности;
- пищевой промышленности и производстве напитков, сахара, вина, пива, паст, пюре, молочной сыворотки;
- в медицине (офтальмологии) используются автоматические (компьютерные) авторефрактометры для определения преломляющей силы глаза человека в диагностике заболеваний. фармацевтической промышленности;
- нефтяной и газовой промышленности;

– анализе сточных вод при измерении максимального содержания сухих веществ в сочетании с контролем мутности жидкой среды, например, с целью обнаружения утечек вредных веществ.

Основными достоинствами метода при исследовании жидкостей являются быстрота измерений, малый расход вещества и высокая точность (около 0,01 %). Значение методов рефрактометрии быстро возрастает, и сегодня они заняли видное место не только в научных исследованиях, но и в производственных лабораториях химической, нефтехимической, фармацевтической и пищевой промышленности, в клинических и санитарно-химических лабораториях.

Твердые вещества, например аморфные полимеры в виде прозрачных пленок или достаточно больших пластинок могут быть исследованы на обычных рефрактометрах, также как монокристаллы прозрачных минералов крупного размера и изотропные, т.е. имеющие один показатель преломления. Но минералы в горных породах встречаются в виде мелких зерен или даже в дисперсном состоянии. Поэтому измерять показатели преломления минералов стали позже, после изобретения поляризационного микроскопа. Метод оптической микроскопии широко применялся в 19-м и 20-м веках во всех странах, определение оптических констант является обязательным при утверждении Международной комиссией новых минералов. Оптическая микроскопия твердых тел предоставляет информацию, часто недоступную другим физическим методам в случае аморфных, стеклообразных и тонкодисперсных кристаллических веществ при нормальных и повышенных давлениях и температурах. Изучение их структуры традиционными рентгеновскими методами затруднено, хотя рентгенография, электронография, нейтронография и спектральные методы успешно развиваются.

В настоящее время исследования новых минералов обязательно сопровождаются определением показателей преломления и их оптической ориентировки, оптического знака, угла $2U$. Однако структурная рефрактометрия и кристаллооптика, т.е. вопросы связи оптических свойств минералов с их структурой, расположением атомов в кристаллической решетке практически не развиваются, поскольку кристаллическое вещество – сложная атомно-электронная система, в которой нужно учитывать расположение атомов, тип химических связей и их ориентацию. Начаты разработки для двухатомных молекул в физике и кристаллохимии. Минералогами выявлены качественные зависимости для минералов, т.е. начато решение прямой задачи. В настоящее время решение как прямой задачи, так и обратной -- предсказания структур дисперсных минералов по оптическим данным -- актуально, что относится в первую очередь к пространственным в верхней части земной коры кислородным соединениям, например, оксидам и силикатам, находящим широкое применение в современной технике. Такими прогнозными методами являются структурная рефрактометрия и кристаллооптика.

Цель настоящей работы --- показать возможность определения элементов структуры минерала и расчета оптической ориентировки анизотропных кристаллов на основе структурного подхода и вычисления рефракций.

В первой главе исследована история вопроса о связи показателя преломления кристалла со строением вещества в минералогии, физике и кристаллохимии.

Вторая глава посвящена микроскопическому изучению эпитаксиальных сростаний минералов и возможности определения их структурного родства.

В третьей главе показаны графические приемы структурной рефрактометрии использования диаграмм для определения элементов структуры тонкодисперсных минералов.

Четвертая глава посвящена разработке метода структурной кристаллооптики для кислородных соединений, показано решение прямой задачи – вычисление оптической ориентировки кристаллов через расчет рефракций по кристаллографическим направлениям на примере оксидов и силикатов – и возможности обратной задачи определения структурных мотивов.

В четвертой главе приводятся примеры использования разработанных методик к кислородным соединениям.

Книга предназначена для исследователей в области минералогии, кристаллохимии и физической химии минералов, студентам и аспирантам естественных специальностей, интересующихся более глубокими проблемами современной кристаллохимии.

Автор признателен рецензентам – доктору технических наук Н. П. Коцупало и кандидату технических наук О. И. Михеенко, советы и пожелания которых учтены в процессе работы над рукописью. Особая благодарность заведующей кафедрой физической географии и туризма, профессору Н. В. Гуляевой за помощь в работе.

Глава 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Кристаллооптика как метод минералогического анализа в геологии применяется со времени изобретения поляризационного микроскопа в 17-м веке. Тонкий срез минерала или его порошок изучается под поляризационным микроскопом, определяются показатели преломления и другие кристаллооптические константы [16, 63, 68]. Их определение постоянно совершенствуется, что подробно рассматривается в ряде руководств [43, 127-129, 152].

Кристаллооптика используется для диагностики минералов, изучения свойств неорганических соединений и синтетических аналогов известных минералов. Кристаллооптический метод в 20-м веке широко использовался в химии для анализа фазового состава продуктов различных химических взаимодействий, изучения новых минералов и химических соединений [8, 47].. После появления более совершенных физико-химических методов применяется в значительно меньшей степени. В настоящее время оптические явления в кристаллах разного типа, стеклах и пленках, композитных материалах углубленно изучаются [41, 49, 52, 61, 80, 111, 151].

При пересечении лучом света границы раздела двух прозрачных сред направление луча изменяется, луч преломляется. Это явление носит название рефракции (понятие "рефракция" было введено в начале XVIII века Исааком Ньютоном). Угол, образованный направлением падающего луча света с нормалью к поверхности, называется углом падения (A), а угол (B), образованный направлением преломленного луча с продолжением нормали, - углом преломления. Коэффициентом рефракции (преломления) является отношение синусов углов падения и преломления [16, 63.68]:

$$n = \sin A / \sin B \quad (1.1).$$

Кроме того, показатель преломления (n) представляет собой отношение скоростей света в граничащих средах. Для жидкостей и твердых тел показатель преломления обычно определяют относительно воздуха:

$$n = v_1 / v_2 \quad (1.2)$$

Поскольку $n_{\text{воз}} = 1.00027$, измеряемые величины фиксируют с ошибкой определения, равной 0,0005 при температуре +20° С. Для измерения показателей преломления жидкостей и монокристаллов используются рефрактометры, конструкция которых совершенствовалась в течение 19-го и 20-го веков [47, 68].

Для измерения показателей преломления твердых тел используется микроскопический иммерсионный метод, который разрабатывался в 20-м веке [24, 43, 68, 126-129]. Его преимуществом является наблюдение отдельных зерен минерала размером 50-100 нм. Несколько зерен достаточно для определения оптических свойств минерала, но изучение возможно только прозрачных в поляризованном свете веществ. Для определения показателей преломления зерна минерала погружаются в иммерсионную жидкость с точно известным показателем преломления. Набор иммерсионных жидкостей проверяется на рефрактометре. Когда показатель преломления минерала равен показателю преломления жидкости, границы зерна становятся почти невидимыми, но во-

круг зерна образуются цветные полосы – красная и синяя. При небольшом различии в показателях преломления появляется на границе зерна светлая полоска («полоска Бекке»), которая при небольшом поднятии тубуса микроскопа передвигается на зерно минерала, если показатель преломления минерала больше, чем показатель преломления жидкости. Сменой иммерсионных жидкостей добиваются появления цветных полосок.

В газах, жидкостях, стёклах и кристаллах кубической симметрии величина n не зависит от направления и образует оптическую поверхность в виде сферы. Эти среды называются оптически изотропными.

В случае анизотропных кристаллов гексагональной, тетрагональной и тригональной симметрии в кристалле будут распространяться два луча – один «обыкновенный» с одинаковой скоростью (v_o), во всех направлениях (показатель преломления n_o), другой «необыкновенный», имеющий в двух направлениях разные скорости (v_e) и показатель преломления n_e [126]. Разница $\Delta n = n_o - n_e$ определяет оптическую анизотропию кристалла, оптическая поверхность представляет собой эллипсоид вращения (рис.1.1).

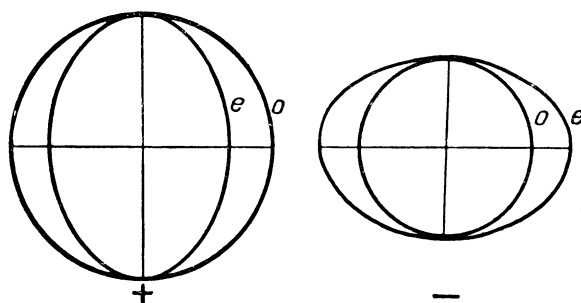


Рис. 1.1. Оптическая поверхность одноосных кристаллов: в оптически положительных $n_o > n_e$ (слева), в отрицательных $n_e < n_o$ (справа)

В кристаллах низшей симметрии луч света при прохождении через кристалл разделяется на два луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях; в этом случае мы получаем эллипсоид общего типа с тремя полуосями (показателями преломления), обозначаемыми как n_g , n_m , n_p . У такого эллипсоида есть два круговых сечения (рис. 1.2.), перпендикулярно к которым проходят две нормали, вдоль которых одинаковые показатели преломления.

Нормали R называются оптическими осями, которые располагаются симметрично относительно оси n_g , если угол между нормалью и осью $n_g < 90^\circ$. Тогда кристалл будет оптически положительным, его обозначение (+). Угол между нормалью и осью n_g обозначается V , а угол между оптическими осями – $2V$, который является важной характеристикой кристалла. Угол $2V$ определяется под микроскопом при включении специальной линзы. Если же оптические оси располагаются симметрично около оси n_p , и угол между нормалью и осью $< 90^\circ$, кристалл считается оптически отрицательным, что обозначается (-). Разность между наибольшим и наименьшим показателями преломления называется «двойное лучепреломление» или «двуупреломление». В одноос-

ных кристаллах двупреломление обозначается как $n_o - n_e$, в двуосных кристаллах $n_g - n_p$.

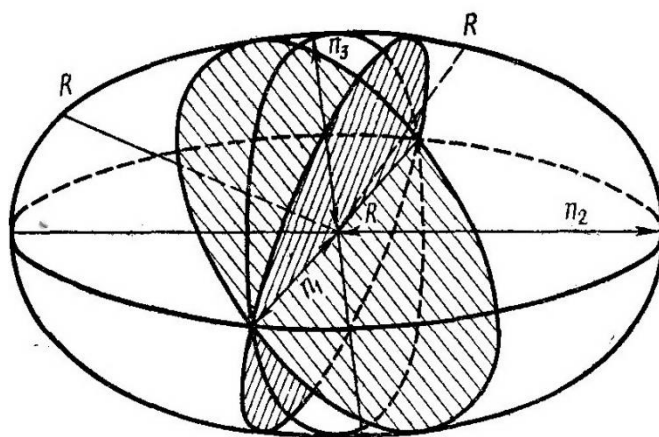


Рис. 1.2. Трехосный эллипсоид оптической поверхности в кристалле низшей симметрии. Показаны три показателя преломления: n_1 , n_2 , n_3 и перпендикуляры R к круговым сечениям (заштрихованы)

При иммерсионном методе измеряются частные двупреломления в наблюдаемых разрезах кристаллов $n_g - n_m$ или $n_m - n_p$.

В формулах и расчетах часто используют средние значения :

$$\bar{n} = (n_e n_o^2)^{1/3} \quad \bar{n} = (n_g n_m n_p)^{1/3} \quad (1.3).$$

Под микроскопом кристаллические зерна в иммерсионной жидкости лежат на плоскости спайности – гладкой плоскости ровного раскола, которая отражает плотные атомные сетки. В этом случае точное определение показателей преломления затруднено, измеряются промежуточные значения.

1.1. ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗИ КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ МИНЕРАЛОВ С ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ И СТРУКТУРОЙ

По мере открытия и изучения минералов с 17-го по 20-й века минералоги исследовали их оптические свойства одновременно с изучением их химического состава и атомной структуры (в 20-м веке). Связь показателя преломления с химическим составом минералов хорошо изучена и представлена в виде диаграмм или таблиц в оптических справочниках [32, 36, 39, 63, 152,]. Особенно широко известно явление твердых растворов в кислородных минералах, когда идет изоморфное замещение соседних атомов в пределах первой и второй, третьей и четвертой групп Периодической Системы. Так, при изовалентном изоморфизме калия на натрий в полевых шпатах (адуляр – альбит) прямолинейное изменение показателя преломления. Однако некоторые изовалентные замещения также сопровождаются криволинейным изменением показателя преломления, если ионные радиусы различаются (натрия и лития в серии $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{NaLiSiO}_3$ [32]).

Авторы работы [207] в 2005г. изучили изменение показателей преломления соединений при замене анионов. Они показали, что показатели преломления соединений MX ($M=Zn, Cd$) уменьшаются при замене аниона в последовательности $MO < MS < MSe < MTe$. По-видимому, в этом случае большую роль играет изменение плотности структуры, структура меняется, она становится более рыхлой.

Как известно из оптических справочников [8, 32, 36, 120, 152] показатель преломления при удалении молекулярной воды из водных соединений -- оксидов, силикатов, карбонатов и соединений другого состава: -- повышается. Удаление воды из кристаллогидратов повышает их плотность и показатель преломления, поскольку одновременно перестраивается атомная структура, оптическая микроскопия в этом случае фиксирует изменение морфологии фазы. Однако удаление кристаллизационной воды из цеолитов сопровождается уменьшением показателей преломления [28, 32, 39, 63, 117, 152]. По этому признаку идентифицируются минералы группы цеолитов.

Измерения величины показателя преломления позволяют определить тип симметрии новых химических соединений, поскольку изотропные кристаллы принадлежат к кубической сингонии, оптически одноосные – к кристаллам средней категории симметрии, кристаллы с тремя показателями преломления – к ромбической, моноклинной и триклинной сингониям. Однако, такие заключения можно сделать, изучая кристаллы достаточно хорошей огранки размером несколько мм.

Значительно меньше исследована связь оптических свойств минералов с их структурой. Ниже анализируются работы, показывающие влияние структуры минерала на показатель преломления и другие оптические свойства.

P.Niggli [199] в 1926г. определил, что удлинение игольчатого кристалла и оси основных зон совпадают с направлением «главной сильной связи». В.Шибольд в 1933г. в работе [160] показал взаимосвязь между ориентировкой наибольшего показателя преломления N_g и "направлением главных валентностей" (направлением кратчайших связей) в структурах цепочечных, ленточных и слоистых силикатов. Связь морфологии кристаллов с атомной структурой в общем плане определяется законом Доннея-Харкера, согласно которому морфологическое значение грани увеличивается с увеличением межплоскостного расстояния d_{hkl} [175]. Как известно из справочников по кристаллографии и минералогии [25, 26, 32, 36, 39, 42, 83, 113, 122, 149,], типичные цепочечные и слоистые мотивы приводят к образованию игольчатых и пластинчатых кристаллов, соответственно.

Как отмечено Н.В.Беловым [13,], закономерные срастания кристаллов являются индикаторами структурных особенностей кристаллов, чаще всего определенного типа плотнейшей упаковки анионов. Г.Б.Бокий [23] показал, что «параллельное расположение плоских анионов обуславливает отрицательный оптический знак минерала и статистическое преобладание отрицательных минералов над положительными». Влияние координационного числа катионов (k) на показатель преломления впервые установлено С.Д.Четвериковым в 1947г на примере силикатов [157]. Он показал, что алюмосиликаты, содержащие атомы Al с $k=4$, имеют обычно более низкий показатель преломления, чем силикаты, содержащие Al с $k=6$.

В это же время высказывались идеи о роли структурно важных направлений в морфологии минералов, а именно, плотности рядов, параллельных осям зон и ребрам кристалла Е.С. Федоровым и И.И. Шафрановским [150, 158] .

В.С.Соболев в работе [122] устанавливает некоторые качественные закономерности связи оптических констант со структурными мотивами и симметрией. Он подчеркивает, что 1) слоистые мотивы в минералах отличаются двупреломлением ($Ng-Np$) до 0,050, субслоистые - более низким значением $Ng-Np$; 2) структуры с цепочками полиэдров имеют двупреломление до 0,030; структуры, содержащие ленты полиэдров показывают величину $Ng-Np = 0,010$; 3) кристаллические решетки гексагонального типа имеют $Ng-Np$ до 0,010; 4) кубические искаженные решетки - 0,005. Угол $2V$ и оптический знак минерала также в некоторых случаях согласуются с типом структурного мотива. Для минералов, выделенных им I-й и 3-ей групп, характерен оптический знак (-). Оптический знак (+) наблюдается в минералах группы 2, а также слоистых структур, содержащих анион OH^{-1} . Такие же суждения высказывал ак. Н.В.Белов. В его работе 1954г. [15] отмечается, что ориентировка наибольшего показателя преломления согласуется с направлениями цепочечных тетраэдрических или октаэдрических мотивов.

V.Kleber [189], P. Hartman и W.G. Perdok [18] развили эти идеи. По выводам этих авторов, сильные связи соответствуют "суммарному периодическому вектору связевой цепи» (PCS-вектор), характеризующему «сумму частных связевых векторов, образующих непрерывную цепь через структуру». Эти авторы предложили использовать свой метод векторов для определения граней теоретической равновесной формы (грани типа F) по известной структуре, так как эти грани содержат два вектора PCS. Этим методом могут быть обнаружены псевдосимметричные особенности структуры, если влияние внешних факторов исключено экспериментально или статистической обработкой данных.

Повышение величины показателя преломления при увеличении степени компактности структуры (плотности упаковки атомов) отмечено впервые К.З.Стариковым [125] Им показано, что степень компактности структуры F характеризует степень заполнения атомами молярного объема :

$$F = 4/3\pi (d \sum r_i^3 / 1,6602 M) \quad (1.4),$$

где r_i - радиус атома , M - молекулярный вес, d –плотность минерала.

К.З.Стариков установил, что каждому структурному типу отвечает вполне определенная последовательность величины F , определяемая отношением ионных радиусов в кристалле. Эти идеи развивал А.Н.Платонов с соавторами [81].

Закономерное изменение показателя преломления при замене одного катиона используется при синтезе новых химических соединений, а именно, для решения обратной задачи – доказательства идентичности структуры у двух соединений, когда меняется только один атом в химической формуле на второй атом с той же валентностью. В случае изменения структуры осуществляется морфотропный переход, т.е. изменение структурного типа. Фазовые структурные переходы хорошо изучены для различных соединений [1, 30, 54, 122, 155].

Такие исследования проведены нами в ряде серий соединений-аналогов. Так, измерены показатели преломления алюминатов [66, 67, 114, 115], галлатов, гидроалюмокарбонатов и гидрогаллокарбонатов в щелочных металлов [132-145], алюмо- и

галлосиликатов щелочных металлов (водных и безводных [5-6, 17-22, 130-131, 159, 163]). Анализ этих диаграмм позволяет прогнозировать изменения в атомной структуре соединений.

В ряде минералогических справочников [36, 39, 83, 117, 120, 122, 152, 160] и руководств по кристаллографии и кристаллохимии [14, 25, 42, 53, 54, 63, 112, 113, 123, 147-149] имеются указания на связь оптических свойств минералов с их структурой. Обобщающую статью опубликовал А.Д.Поваренных [82], в которой показал влияние ряда химических факторов – валентности, степени ковалентности связи, числа d -электронов и несвязанных валентных электронов атома – на величину среднего показателя преломления (N_{cp}). Так, А.С.Поваренных установил, что увеличение валентности атомов (при прочих равных условиях) приводит к росту значения показателя преломления. Величина N_{cp} растет также при увеличении степени ковалентности связи в соединениях с идентичными структурами, валентностью и удельным весом. Повышение числа несвязанных валентных электронов на валентной оболочке сопровождается резким ростом среднего показателя преломления минерала, даже при меньшей ковалентности связи и меньшем координационном числе катионов в этом химическом составе. Кроме того, электронные оболочки, содержащие d -электроны, оказывают наибольшее сопротивление распространению света по сравнению с s - и p -оболочками, что доказывается качественным сравнением величины N_{cp} у ряда изоструктурных соединений, содержащих Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} Co, Ni, Fe, Mn. В работе [82] проанализированы степень компактности структуры (F), координационное число и размеры атомов, и показано, что с ростом этих величин значение N_{cp} увеличивается. А.С.Поваренных отмечает, что размеры атомов и, соответственно, эффект экранирования ими световых волн увеличиваются с порядковым номером элемента, обуславливая рост показателя преломления. Влияние эффекта экранирования отчетливо видно при сравнении показателей преломления чистых веществ --кремния ($N=3,736$) и углерода (у алмаза $N=2,419$), для которых характерно полное тождество остальных факторов (состояния связи, валентности и типа структуры).

А.С.Поваренных в своей работе показал зависимость величины N_{cp} от типа структурного мотива, под которым подразумевается характер сочленения координационных полиэдров, содержащих внутри наиболее сильные связи. При переходе от координационных структур к цепочечным, слоистым и, особенно, каркасным величина N_{cp} уменьшается.

Кристаллографы развивали идеи К.З.Старикова о роли плотнейшей упаковки атомов в морфологии минералов. Как показал Б. Хонигман [156], кристаллизация в отсутствие примесей, при малом пересыщении раствора способствует образованию кристаллов с гранями F , имеющими наибольшую плотность атомов.

И. Костовым [53-54] путем статистического анализа частоты встречаемости габитусных типов среди минералов выделены кристаллы с односторонним и двусторонним габитусом. Им показано, что чем меньше отношение параметров c_0 / a_0 в элементарной ячейке, тем сильнее тенденция кристаллов к образованию игольчатых форм. Чем больше величина c_0 / a_0 , тем отчетливее таблитчатые, листоватые формы кристаллов минералов. Имеющиеся отклонения от этой закономерности, а также некоторые

случаи двустороннего габитуса связаны, по мнению И. Костова, с наличием в структуре среди элементов симметрии винтовых осей.

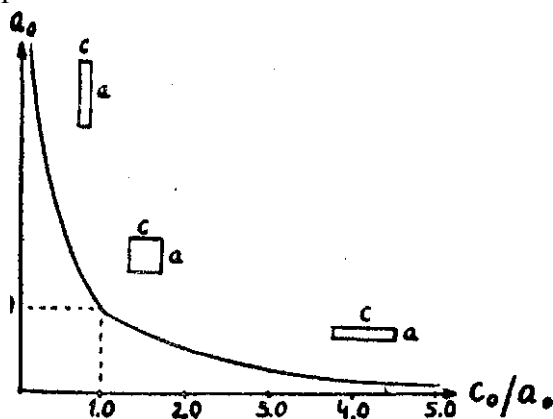


Рис. 1.3. Зависимость между соотношением параметров элементарной ячейки минерала и габитусом кристаллов по И.Костову [53]

Зависимость между размерами элементарной ячейки и отношением c_0 / a_0 для средних сингоний и габитусом кристаллов показана на рис 1.3. Для низших сингоний реализуются соотношения $2c_0 / (a_0 + b_0)$, $2a_0 / (c_0 + b_0)$ и $2b_0 / (c_0 + a_0)$ с габитусами кристаллов. И. Костов в работе [53] утверждает, что "плотность упаковки атомов по определенному направлению" должна коррелировать с показателями преломления N_g , N_m и N_p .

Давно исследуются свойства полиморфных модификаций минералов в бинарных и более сложных соединениях [1, 8, 16, 25, 26, 30, 32, 64, 113, 149, 155]. Ниже приводится таблица 1.1. полиморфных модификаций бинарных соединений с указанием координационного числа катионов (k). Изменение величины k при одном и том же химическом составе приводит к резкому изменению показателя преломления. Если координационное число катиона не изменяется, структура уплотняется за счет изменения структурного мотива, но показатель преломления повышается незначительно (табл.1.1).

В число необходимых микроскопических определений входит такое структурно-чувствительное свойство кристаллов как спайность. M.D. Shappell [214] предложил количественно характеризовать способность минерала к проявлению спайности (C_{hkl}) как величину, обратную пределу прочности:

$$C_{hkl} = A_{hkl} / (\sum p_i s_i \cos \Theta_i) \quad (1.5),$$

где A_{hkl} -- площадь сетки в пределах элементарной ячейки, s_i - валентное усилие связи Me-X, p_i -- число связей данного типа, Θ_i - угол между направлением связи и нормалью к плоской сетке.

Как показали Н. В. Белов и М. D. Shappell [14, 214], спайность в то же время может быть индикатором плоскости плотнейшей упаковки анионов в структуре. Изучение спайности продолжается, ее изучение может помочь в изучении оптической ориентировки показателей преломления [180].

Таким образом, к настоящему времени в минералогии и кристаллографии имеются несколько общих схем, связывающих координацию катионов, тип структурного

мотива минералов с их морфологией, оптическими свойствами, спайностью и плотностью.

Таблица 1.1

Показатели преломления полиморфных модификаций

Состав	k	n_s	Состав	K	n_s	Состав	K	n_s
C	3	2,03	RbCl	6	1,51	BeF ₂	4	1,328
	4	2,42		8	1,80		6	1,345
HgS	2	2,29	CsCl	6	1,534	S	2	2,038
	4	3,37		8	1,642		2	2,058
BN	3	1,952	CsBr	6	1,582	UF ₄	8	1,576
	4	2,117		8	1,698		11	1,685
MnS	4	2,43	CsI	6	1,661	P	3	2,72
	6	2,70		8	1,788		3	2,73
As ₂ O ₃	3	1,755	CsF	6	1,578	AgI	4	2,20
	6	1,93		8	1,478		4	2,224
Sb ₂ O ₃	3	2,087	Nd ₂ O ₃	6	1,93	TiO ₂	6	2561,
	6	2,29		7	2,10,	TiO ₂	6	2,584
GeO ₂	4	1,708	Er ₂ O ₃	6	1,953	TiO ₂	6	2,621
	6	2,016		7	2,022	SiO ₂	4	1,484
Al ₂ O ₃	4,6	1,696	SrF ₂	8	1,435	SiO ₂	4	1,487
	6	1,766		9	1,482	SiO ₂	4	1,513
Y ₂ O ₃	6	1,915	BaF ₂	8	1,475	SiO ₂	4	1,533
	7	1,97		9	1,518	SiO ₂	4	1,544
ThF ₄	8	1,530	PbF ₂	8	1,766	SiO ₂	4	1,595
	11	1,612		9	1,847	SiO ₂	6	1,800

Одна из схем по А.С. Поваренных [83] представлена таблицей 1.2.

Разработанные схемы носят весьма общий характер. Наиболее четкое соответствие наблюдается между морфологией кристаллов и слоистым или цепочечным структурными мотивами. Ориентация наибольшего показателя преломления направлена вдоль цепочечного мотива, который отражается в игольчатой морфологии и призматическом габитусе. Слоистые структурные мотивы выражаются в тонкопластинчатой и пластинчатой морфологии и пинакоидальном габитусе. Близок к слоистому кольцевой мотив по оптической ориентировке, двупреломлению и проявлению спайности. Различить координационный, островной и каркасный мотивы почти невозможно, так как проявляется близкая морфология зерен и кристаллов, оптическая ориентировка и морфология различны.

Детализация схемы и более широкое применение для определения элементов структуры кристаллов возможны только после установления более тесных корреляций между кристаллооптическими свойствами и составом минералов, показателями пре-

ломления и характеристиками атомной структуры кристаллов, например, координационными числами катионов, типами структурных мотивов.

Таблица 1.2.

Связь важнейших свойств и формы минералов со структурными мотивами

Структурный мотив	Показатель преломления	Двупреломление, оптический знак (+) и (-)	Спайность	Облик
Координационный	Различный	Нет или низкое, (+) и (-)	Средняя или совершенная по 3-м направлениям	Изометрический
Каркасный	Наиболее низкий	Низкое, (+) и (-)	Средняя или несовершенная	Преимущественно изометрический
Кольцевой	Низкий (уменьшается с увеличением диаметра колец)	Низкое, (-) чаще всего	Чаще средняя или несовершенная	Преимущественно изометрический до столбчатого
Островной	Высокий	Умеренное за исключением минералов с плоскими радикалами, (+) и (-)	Различная	Преимущественно изометрический
Цепной	Средний	Высокое, (+) чаще всего	Средняя	Столбчатый, дощатый, игольчатый
Слоистый	Средний до низкого	Очень высокое, (-) чаще всего	Совершенная и весьма совершенная	Пластинчатый, таблитчатый, чешуйчатый

1.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В ФИЗИКЕ

Теоретические исследования показателей преломления кристаллов на основе представлений электронной теории оптических сред известны с 1704 г. И.Ньютон в знаменитой книге «Оптика» (по [33]) вывел первую зависимость:

$$n^2 - 1 = r \rho \quad (1.6),$$

где n —показатель преломления, ρ – плотность вещества, r - электронная поляризуемость вещества, характеризующая способность электронного облака атомов к смещению под действием луча света (подвижность электронов). Поляризуемость – одно из важнейших свойств вещества, оно наряду с геометрическими, электрическими, магнитными свойствами определяет структуру вещества и химическую активность атомов [31, 33, 108, 109, 229]. Высокие значения поляризуемости имеют атомы со слабыми связями между электронами и ядром [108]. К ним относятся : 1) атомы с высокими порядковыми номерами и большим объемом электронных оболочек; 2) атомы, способные присоединять электроны, т.е. анионы. В кристаллической решетке металлов

электроны настолько удалены от ядра, что могут быть смещены даже под действием слабого электрического поля световой волны. Благодаря высокой поляризуемости этих атомов, их показатели преломления высокие, например, показатель преломления самородного железа равен 2,36, значение n иода = 3,34 [32]. Для сравнения показатель преломления кристаллов NaCl равен 1,544. Поляризуемость представляет собой величину, близкую к истинному объему атомов одного моля (оптический объем) и измеряется в $\text{\AA}^3 (10^{-24} \text{ см}^3)$.

В 19-м веке физики проверяли формулу И. Ньютона на различных веществах, предлагали близкие формулы для молекул газов и жидкостей. В 1880 г. Л.Лоренц и Г.Лорентц (по [8, 33,]) разными методами вывели формулу для твердых тел – диэлектриков:

$$(n^2 - 1) / (n^2 + 2) = 4/3\pi N \alpha_M \quad (1.7),$$

где α_M -- электронная поляризуемость моля вещества, N -- число атомов в единице объема. Следовательно, показатель преломления вещества зависит от его плотности (молекулярного объема вещества M/ρ) и электронной поляризуемости атомов.

Кроме того, показатели преломления вещества определяются термодинамическими параметрами среды. Так, установлена зависимость показателя преломления от длины волны света, на которой производятся измерения [33, 47-49, 63, 126]. Это явление называется дисперсией показателей преломления. В случае измерений в обычном свете получаются значения n , близкие к таковым для желтой линии спектра (589 нм). Дисперсию света по теории Друде-Лоренца можно представить [по 8, 33] в виде следующей зависимости

$$n = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4 \quad (1.8)$$

где A , B и C – эмпирические константы, определяемые измерением показателя преломления n для трех длин волн (λ). При $\lambda \rightarrow \infty$ получаем n_∞ . Тогда:

$$n_\infty^2 = \epsilon \quad (1.9)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества. В статическом электрическом поле в диэлектрике возникает поляризация (P), которая по теории Мосотти- Клаузиуса [8, 33] равна:

$$P = (M/\rho) (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = 4/3 \pi N \alpha \quad (1.10)$$

По значениям диэлектрической проницаемости можно вычислить показатель преломления для бесконечной длины волны n_∞ , что исследователями активно используется для определения показателей преломления и расчета молярной рефракции высокопреломляющих или непрозрачных минералов [169-172, 187, 212, 213].

В уравнении 1.8 для оценок ограничиваются только первыми двумя членами уравнения

$$n = A + B/\lambda^2 \quad (1.11)$$

Согласно электронной теории дисперсии [8, 33, 126, 151, 168] показатель преломления зависит от частоты приложенного поля (поглощения света), заряда и массы электронов вещества:

$$n^2 = 1 + \frac{N_1 e^2}{2\pi m} \sum \frac{c_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (1.12),$$

где N_1 – число частиц в единице объёма (пропорциональное плотности), e и m – заряд и масса электрона, c_1 – сила осциллятора, ω_i – частота поглощения света и ω – частота, на которой проводится измерение. Из формулы (1.12) следует, что минимальный показатель n будет при $\omega = 0$, т.е. при бесконечной длине волны света (n_∞), увеличиваться значение n будет при приближении частоты измерения к полосе поглощения и $n \rightarrow \infty$ при $\omega \rightarrow \omega_i$.

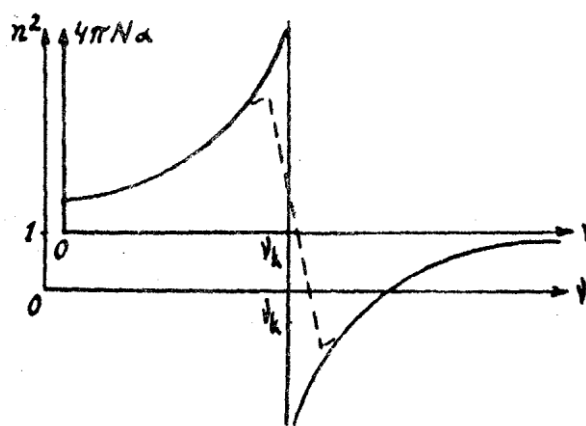


Рис.1.4. Кривая дисперсии показателя преломления (по [126])

Уменьшение значения n при $\omega < \omega_i$ носит название нормальной дисперсии, увеличение при $\omega > \omega_i$ называется аномальной дисперсией (рис.1.4). Величина α и, соответственно, средний показатель преломления растут с увеличением ω в области нормальной дисперсии (Рис.1.4). При приближении к собственным частотам электронов поляризуемость и величина n резко возрастают, давая максимум при ω , несколько меньшим ω_k . В пределах полосы поглощения n резко уменьшается, - это область аномальной дисперсии.

S.H.Wemple, M.Di Domenico [226] проанализировали дисперсии показателей преломления более 100 различных твёрдых тел и жидкостей и установили, что параметр E_d , который характеризует энергию оптических переходов, подчиняется простому эмпирическому соотношению

$$E_d = \beta k N_e Z_a \quad (1.13)$$

где k – координационное число катиона, Z_a – формальный заряд аниона, N_e – эффективное число валентных электронов в анионе (обычно $N_e = 8$) и β – константа, равная 0.26 ± 0.04 eV для ионных веществ и 0.37 ± 0.05 eV для ковалентных.

Связь показателя преломления n с координационным числом k , как определено в работах [8, 33, 167], может быть выражена формулой:

$$b(n^2 - 1) = (k \cdot N_e \cdot Z_e) / \Delta E \quad (1.14),$$

где N_e – число валентных электронов в анионе, Z_e – эффективный заряд аниона, ΔE – ширина запрещенной зоны, b – коэффициент, причем $b = 6$ для ионных кристаллов, $b = 4$ для ковалентных кристаллов. Как показал С.С.Бацанов [167], в рамках приведенных формул невозможно вычислить E_d для большинства соединений из-за неопределённости в оценках N_e для s^2 и d^{10} элементов, и координационных чисел катионов, ко-

гда имеются два или более катионов с разными значениями k , например, в случае YVO_4 , $CaTiO_3$, $CaMoO_4$, $Y_3Fe_5O_{12}$ и в ещё более сложных соединениях. Так, по данным С.С.Бацанова, влияние координации катиона наблюдается в кристаллах Cu_2O , ZnO , арсенатах, ванадатах, йодатах и молибдатах; все соединения имеют относительно низкие E_d . Поскольку в металлах $n \rightarrow \infty$, уменьшение E_g должно означать рост металлического характера связи, однако функция $n = f(E_g)$ не является гладкой: так, $n(ZnO) = 1.94$, а $n(ZnS) = 2.30$, хотя $E_g(ZnO) = 3.4$, а $E_g(ZnS) = 3.9$ eV (по [167]). Развитие данного направления привело к установлению ряда эмпирических соотношений между n и E_g что подтвердило качественно одинаковую зависимость – увеличение показателя преломления происходит при уменьшении E_g .

R. D Shannon с соавторами [212-213] проанализировали дисперсии показателей преломления более 100 различных твёрдых тел и жидкостей и установили, что параметр E_d , который характеризует энергию оптических переходов, подчиняется эмпирическому соотношению:

$$E_d = \beta N_e k Z_a \quad (I.15)$$

где k – координационное число катиона, Z_a – формальный заряд аниона, N_e – эффективное число валентных электронов в анионе (обычно $N_e = 8$) и β – константа, равная 0.26 ± 0.04 eV для ионных веществ и 0.37 ± 0.05 eV для ковалентных. Учитывая, что $E_d \approx 1.5E_g$ где E_g – ширина запрещённой зоны для электронных переходов в полупроводниках [167], окончательно получаем

$$(n^2 - 1)E_g = \frac{k}{a} N_e Z_a \quad (I.16)$$

где $a = 4$ для ковалентных веществ и 6 для ионных, т.е. отношение k/a есть приведенное (к ковалентному или ионному значениям) координационное число катиона. Однако авторы [207] показали, что экспериментальные значения показателей преломления $TiOF_2$, TiF_4 и модификаций TiO_2 (колумбит, рутил, брукит, анатаз, рамсдейлит, бронза и голландит) определяются не значением E_g , а скорее интенсивностью поглощения излучения единицей объёма.

В.Л. Брэгг [171] вычислил показатели преломления кальцита и арагонита. По Брэггу, поляризуемость молекулы должна быть наибольшей в том направлении, котором расположено наибольшее число поляризующихся атомов, создающих дополнительные поля (локальные поля Лорентца). В.Л. Брэгг рассчитывает влияние соседних ионов на ион в центре произвольной сферы, используя расстояния между центральным и окружающими его атомами.

В настоящее время формулы Гладстона-Дейла и Клаузиуса-Масотти активно совершенствуются [169, 213] и используются для расчетов показателей преломления непрозрачных минералов, стекол, молекул газов в твердом состоянии, композитных материалов, [167- 170, 174, 177, 184, 217-221].

Многие исследователи развивают метод локального поля Лорентца в дипольном приближении. Используя дипольную теорию, математический расчет оптических свойств анизотропных сред осуществил П.П.Эвальд [8]. Для объяснения анизотропных свойств кристаллов можно предполагать два мнения: 1) микроскопические диполи анизотропны и обладают различной поляризуемостью в разных направлениях, 2) диполи с

изотропной поляризуемостью расположены анизотропно в узлах кристаллической решетки. П.П.Эвальд принял последнее предположение и нашел строгое решение уравнения Максвелла для поля, действующего в решетке диполей. Д. Пущаровский в работе [112] предложил расчет анизотропии поляризуемости связей в согласии с F.D Bloss [169] по углу наклона диполей и межатомного расстояния: В последние годы дипольная теория активно используется исследователями для определения показателей преломления пленок и композитных наноматериалов [172, 174, 183, 206, 218, 220].

Спектроскопическим методом [181, 219] могут быть измерены дипольные моменты (μ) для молекул газов [167] по формуле:

$$\mu = e d \quad (1.17)$$

e – эффективный заряд атомов, d – длина диполя, т.е. длина связи катион-анион. Тогда отношение μ / d характеризует поляризацию связи P ;

$$P = \mu / 4,8 d \quad (1.18)$$

В работе С.С. Бацанова [168]. приводятся дипольные моменты, определенные к настоящему времени по спектроскопическим данным, и поляризация связей в молекулах бинарных соединений. Однако в методе дипольного приближения не разработаны расчеты для полиатомных молекул и кристаллов.

Развиваются работы, касающиеся расчетов поляризуемости по величине дипольных моментов (Namiki K.-i., С. (2000); Tzeli D. (2003); Tomas J.M. (2004); Virgo W. L. (2004) L.Sun, (2006); Steimle T.S, (2006) для молекул газов [167, 218, 220, 222, 225].

В связи с технологическими задачами физико-химические исследования последних лет направлены на изучение влияния термодинамических параметров на свойства вещества, в том числе на показатель преломления. С.С.Бацановым в работе [168] обобщены данные по показателям преломления для желтой линии спектра и бесконечной длины волны, а также температурные коэффициенты простых веществ, бинарных соединений и ряда соединений типа MX_n .известных к настоящему времени из работ 1986-2007 годов. Выяснено, что значения n_∞ щелочно-галогенидных кристаллов линейно зависят от температур плавления, а органические жидкости – от температур кипения.

Активно изучается влияние давления на различные свойства, в том числе показатель преломления кристаллов, стекол, пленок, композитных пленочных материалов (H.Shimizu (1993), Y. Shimada (2002) Ch.i Gan (2008), S.K. Sikka (2007), T. Sato (2010) [181, 208, 216, 217]. На рис. 1.5 четко прослеживается линейная зависимость показателей преломления кристаллов щелочных галогенидов от их температур плавления [167].

Зависимость показателя преломления от давления более сложная. Так, в работе [168] показано, что в силикатах, подвергнутых ударному сжатию, из-за разориентации кристаллических зёрен и роста аморфной фазы понижаются анизотропия и абсолютные значения n и тем сильнее, чем больше давление, но после отжига дефектов оптические свойства восстанавливаются.

В случае кристаллического кварца после обработки высокими давлениями наблюдается понижение плотности, показателя преломления и анизотропии образца вследствие появления включений стекла, а в кристаллической части образца наблюдается рост параметров элементарной ячейки.

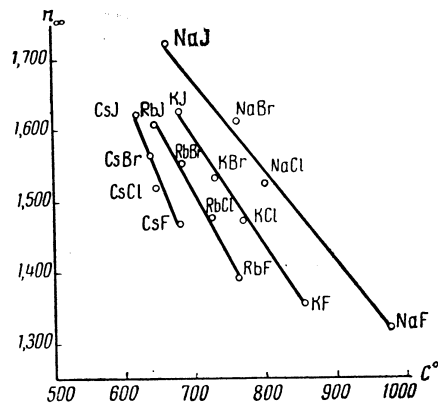


Рис. 1.5. Зависимость показателей преломления кристаллов щелочных галогенидов от их температур плавления [167].

Позднее Y. Shimada в 2002г. установил [216], что ударное сжатие кварцевого стекла до давлений $P = 26$ ГПа повышает его показатель преломления и плотность до 11 %. Рентгеноструктурный анализ уплотнённого стекла показал, что рост плотности произошёл из-за более компактной упаковки тетраэдров SiO_4 . Понижение величины n и плотности наблюдалось также в ударно-обжатых кристаллах LnF_3 вследствие образования дефектов [167]. М. Ahart в 2006г. [167] показал, что показатель преломления связан с давлением по соотношению :

$$n = 1.474 + 0.0868P - 0.00245P^2 \quad (1.19)$$

Выявлено, что показатели преломления полупроводников также растут при увеличении плотности при ударном сжатии [170, 172] кристаллов MgO и Al_2O_3 (2003). Установлено уменьшение значения n вдоль оси C , и отличие, по мнению С.С. Бацанова (2008) определяется только их сжимаемостью. Максимальный рост величины n (от 1.28 до 3.20) отмечен в ионных кристаллах при $P = 253$ ГПа, зафиксирован в 2000г. в соединении CsH [167].

А. Dewaele показал в 2003г., что сжатие конденсированных редких газов He , H_2 , H_2O и Ne давлениями до 35 ГПа монотонно увеличивает их показатель преломления [175]. Показатели преломления конденсированных молекул с водородом (H_2 , CH_4 , BeH_2 , SiH_4) при применении высоких давлений до 130 ГПа также увеличиваются, как показано в работах 2006г. [168, 175], причем быстрый рост значения n фиксирует переход от изолятора к полупроводнику.

А.Ф. Goncharov в работе 2005г. [186] показал, что интенсивный характер мобильности протонов воды при высоких давлениях связан с «суперионным» состоянием протона. L. Sun в 2006г. [224] установил, что фазовый переход «изолятор \rightarrow полупроводник сопровождается резким ростом величины n .

R. D Shannon и др. [214-217] проанализировали показатели преломления 509 окислов и 55 фторидов, используя уравнение (8) и соотношение Зельмейера

$$\frac{1}{n^2 - 1} = A - \frac{B}{\lambda^2} \quad (1.20)$$

где λ – длина волны, A и B – константы, и вычислил n для $\lambda = \infty$ (n_∞). Авторы установили, что дисперсия кристаллов зависит от совместного влияния E_o и E_d . По мнению С.С.Бацанова [168] влияние формального зарядов Z_a заметно в случае низкого

E_d и относительно высокой дисперсии CuCl , Na_2SbF_5 , TlCl и NiF_2 ; влияние координации катиона наблюдается в кристаллах Cu_2O , ZnO , арсенатах, ванадатах, йодатах и молибдатах; все гидраты имеют относительно низкие E_d .

R.D. Shannon (1993, 2002), используя диэлектрическую проницаемость, вычислил молярную поляризацию для 509 оксидов и 55 фторидов, затем из этих данных по аддитивности определены поляризуемости 61-го иона [214-217].

В настоящее время теоретическими вопросами кристаллооптики и поляризации света в анизотропных средах занимаются А.Н.Верещагин [31], А.И. Калугин [48], К.Г.Карась [49], А.Ф.Константинова [52], Н.Д.Кундикова [61], О.Ю.Пикуль [80], Е.А.Подолько [84], А.А.Потапов [108-109, 229], Ф.И.Федоров [150], О.Ж.Френкель [154].

По спектральным данным и диэлектрической проницаемости вычисляются показатели преломления веществ (работы X. Wang 2006- 2007г.г. [226]). Изучается оптика наноструктур – веществ, пленок и композитных материалов [35, 181, 192, 200, 210]. Так, M.S. Selim [210] отмечает (2013), что плёнки SnS толщиной от 585 до 155 нм показывают уменьшение n с 2.555 до 2.172, что, по мнению С.С.Бацанова [167], связано с уменьшением среднестатистического координационного числа атомов.

Как известно, при напылении плёнки на кристаллическую основу её первый слой повторяет структуру подложки – явление эпитаксии, которое может привести к фазовому переходу в веществе, если его структура отличается от таковой кристаллической подложки. Так, был получен (в виде эпитаксиальной плёнки) Al_2O_3 с $n = 1.632$, что соответствует $k = 4$, и CaF_2 с величиной $n = 1.217$, что соответствует $k = 6$ [167]. При сокращении толщины плёнки CdS с 35 до 15 нм величина n уменьшается с 2.06 до 1.71. Переход от объёмного кристалла CdSe к плёнке, толщиной ~ 3.5 нм, привёл к снижению n с 2.65 до 2.34 [192].

В последние годы появились работы, касающиеся исследований анизотропии поляризуемости [31, 46, 168] в молекулах (А.Н.Верещагин, В.В.Зуев, С.С.Бацанов). Значения анизотропии поляризуемости необходимы для рассмотрения их связи с различными физическими и химическими свойствами веществ. Верещагин издал справочник величин анизотропии поляризуемости молекулярных веществ [33].

Характеристики анизотропии поляризуемости рассчитываются по данным релеевского рассеяния света и эффекта Керра [31, 33, 229], причем разные исследователи применяют разные подходы. Так, U. Hohm [184]) вычислил анизотропию поляризуемости молекул H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , H_2C , исходя из дисперсии показателей преломления и энергетических коэффициентов.

А.А. Потапов [108-110] провел исследование вариации электронной поляризуемости 1- и 2-валентных металлов (2004-2013г.г.). По мнению А.А. Потапова (2013) «современный этап становления науки о веществе отличает появление новых экспериментальных данных, в первую очередь данных по потенциалам ионизации атомов и многозарядных катионов и поляризуемостям атомов в возбужденном состоянии. Эти величины несут самую непосредственную информацию о строении атомов и уже были использованы при разработке диполь-оболочечной модели атомов» [229].

Таким образом, прямая задача вычисления главных показателей преломления решена физиками с помощью метода дипольного взаимодействия. Однако этот метод

решения прямой задачи в силу специфики расчета не может указать каких-либо количественных критериев для прогноза элементов структуры по кристаллооптическим данным.

До конца не решена задача вычисления показателей преломления или поляризуемости в сложных соединениях. Решение обратной задачи – предсказание структурного мотива сложного соединения пока не разработано по методу дипольного взаимодействия атомов.

1.3. РАЗВИТИЕ МЕТОДА СТРУКТУРНОЙ РЕФРАКТОМЕТРИИ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Как показано в работах Лоренца и Лорентца и более поздних [8, 33], формула 1.6 может быть преобразована:

$$R_M = M (n^2 - 1) / (n^2 + 2) \rho \quad (1.21),$$

где M -- масса моля вещества, n – средний показатель преломления, ρ – плотность, R_M -- экспериментальная рефракция одного моля вещества, вычисленная по плотности, показателю преломления и молекулярному весу. Отношение M/ρ является молярным объемом, измеряемым г/см³. Умножение этой величины на функцию показателя преломления покажет оптический объем атомов моля вещества – молярную рефракцию, отражающую поляризуемость молекулы вещества. Между поляризуемостью атома в ковалентных и металлических кристаллах и кубом его ковалентного радиуса существует прямая пропорциональность [8, 148, 167]: Действительно, поскольку основной вклад в электронную поляризуемость дают электроны внешней, наименее прочно связанной оболочки, то атом, в первом и достаточно грубом приближении можно рассматривать как классическую проводящую сферу, поляризуемость которой пропорциональна кубу радиуса этой сферы. Размерность рефракции соответствует размерности объема.

Молярная рефракция является аддитивной величиной, т.е. ее можно вычислить, суммируя рефракции атомов. Аддитивные расчеты рефракций в настоящее время широко применяются для органических соединений и лежат в основе практического применения метода [8,47]. Метод структурной рефрактометрии включает изучение структурно-чувствительных рефрактометрических констант - среднего показателя преломления, плотности, молярной рефракции и рефракций атомов. Рефракции атомов зависят от их химических свойств, степени ионности и металличности химической связи. Сравнение аддитивной и экспериментальной рефракций поможет установить химические и структурные особенности вещества [167].

Величина плотности отражает влияние структуры соединения. Известно [47], что плотность изменяется параллельно показателю преломления в изоморфных сериях при изовалентном замещении атомов, что подробно изучено на различных минералах [8, 10, 32, 36, 39, 167]. Как показано К.З. Стариковым [125], плотность минерала пропорциональна коэффициенту компактности структуры и радиусам атомов.

Норре R. [185] подобрано эмпирическое уравнение связи плотности упаковки атомов в структуре F и координационного числа катиона k :

$$1/(k-1.5) = 0,83818 - 0,85667 \lg F \quad (1.22)$$

Р.Норре уточнил значения F для бинарных соединений с координационным числом катиона (k), равным 4, 6, 8, 12, 24 и показал логарифмическую зависимость величин F от k (Рис. 1.6).

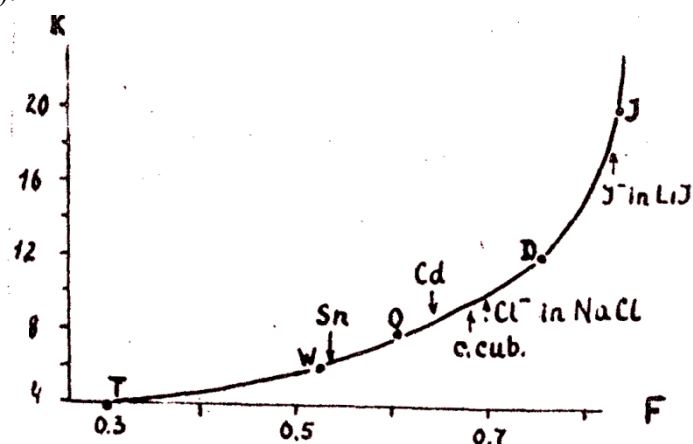


Рис. 1.6. Диаграмма связи F и k по Р.Норре. (Указаны химические формулы соединений и даны обозначения координационных полиэдров: Т – тетраэдр, W – ромбическая призма, О – октаэдр, D – додекаэдр, J – икосаэдр, cub – куб)

С.С.Бацанов показал в работе [8], что повышение координации атомов при полиморфном превращении ведет к увеличению плотности на $0,7-1,0 \text{ г/см}^3$, показателя преломления - на $0,130-0,270$ и уменьшению молярной рефракции на $1-2 \text{ см}^3$. Полиморфизм с изменением типа сочленения координационных полиэдров, но сохранением ближней координации приводит к незначительному увеличению плотности - на $0,05-0,20 \text{ г/см}^3$, показателя преломления - на $0,005-0,050$ и рефракции - на $0,5-0,2 \text{ см}^3$.

Всесторонние исследования рефракции атомов и её связи с электронным отроением атомов и структурой вещества проведены С.С.Бацаногъш /8, который показал, что рефракция атома в большой степени зависит от аффективного заряда атома, Эффективные заряды атомов могут быть определены экспериментальными методами – рентгено-структурным и рентгеноспектральным методами [4, 11]. Широко развиваются оптические методы исследования эффективных зарядов - инфракрасной спектроскопии и другие [7-11].

С.С.Бацановым разработан метод расчета эффективного заряда (или степени ионности связи) в кристалле по разности электроотрицательностей [7-11]. Метод электроотрицательностей имеет преимущество перед остальными вследствие своей простоты и возможности его использования в статистических исследованиях показано и полуэмпирических расчетах, что будет показано далее в главах 2 и 3. Степень ионности связи между катионом и анионом вычисляется по формуле:

$$i = \{W i_m + (k-W) i_e\} / k \quad (1.23),$$

где W - валентность, k - координационное число катиона, i_m -- степень ионности связи для молекул в газе, i_e -- вклад электростатической связи в кристалле.

С.С.Бацановым [8] разработан способ расчета рефракций атомов с учетом промежуточного характера связи между ионным и ковалентным. Прирост рефракции при изменении степени ионности связи происходит по гиперболическому закону, причем рефракции атомов металлов с возрастанием величины i уменьшаются, а рефракции неметаллов растут (рис. 7).

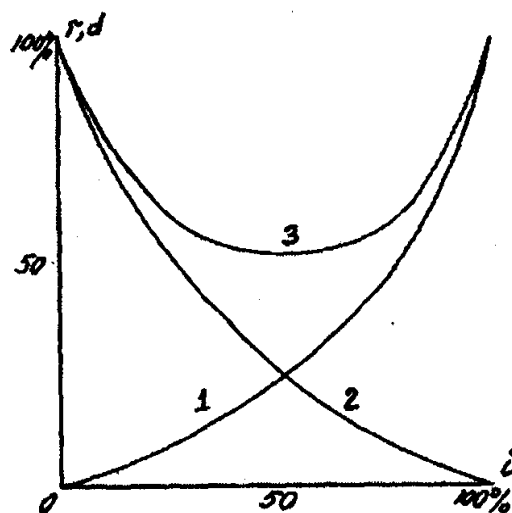


Рис 1.7. Изменение размеров атомов и рефракций по мере их ионизации по [8, 167] : 1 – рефракция катиона, 2 – рефракция аниона, 3 – изменение размеров ионов

Изменение рефракции атома ($\Delta R\%$) с учетом величины i находится по диаграмме, причем для металлов прирост ΔR_{Me} :

$$\Delta R_{Me} = (R_c - R_i) \Delta R\% \quad (1.24)$$

для неметаллов:

$$\Delta R_{An} = (R_i - R_c) \Delta R\% \quad (1.25),$$

где R_c – чисто ковалентная рефракция атома, R_i – чисто ионная рефракция атома. Тогда рефракция атома с промежуточным типом связи в случае металла вычисляется по формуле:

$$R_{Me} = R_i + (R_c - R_i) \Delta R\% \quad (1.26).$$

В случае неметалла:

$$R_{An} = R_c + (R_i - R_c) \Delta R\% \quad (1.27)$$

В 1982г. Д.Ю.Пущаровский в работе [112] на конкретных примерах показал: 1) зависимость показателя преломления от химического состава; 2) влияние структурных особенностей (расположения координационных полиэдров) на оптическую ориентировку в ряде минералов; 3) влияние типа плотнейшей упаковки на величину двупреломления; 4) подтвердил возможность использования расчета рефракций для структурных целей.

R.R. Reddy с соавторами в ряде работ 1998-2003.г. показал возможность использования электроотрицательности атомов, определенной по спектроскопии, для вычисления ионности связи бинарных соединений, показателя преломления и рефракции.

В работах Duffy J.A. [176-179] (2006) и Reddy R.R. 2003 [201-205] соотношение Клаузиуса-Мосотти применено для вычисления поляризуемости по величине диэлектрической проницаемости оксидов ряда металлов.

В ряде работ Duffy J.A.(2001-2006) установлено соотношение между величинами электроотрицательности атомов по Полингу и эффективным зарядом катионов, их координационным числом и поляризуемостью. R.R. Reddy в 2007г. из оптической элек-

троотрицательности атомов вычислил молярные рефракции, ионность связи и плотность для бинарных оксидов, кремнезема, силикатов.

В нашей работе [92] была показана возможность: 1) использования полуэмпирического расчета рефракций (поляризуемости атомов и связей) для оценки координационных чисел; 2) полуэмпирического расчета плотности упаковки связей по кристаллографическим направлениям, плотности поляризуемости (рефракций) и оптической ориентировки показателей преломления кристаллов. Подробнее это будет показано во второй и третьей главах.

В последние годы появились работы, касающиеся расчета рефракций связей и их анизотропии в молекулярных неорганических соединениях. Однако, как показал С.С.Бацанов [167], эти значения рефракций связей не могут быть использованы при расчетах поляризуемости в сложных кристаллических соединениях с различной структурой.

Таким образом, отсутствуют количественные критерии при прогнозе элементов структуры по кристаллооптическим данным. Несмотря на то, что влияние элементов структуры и структурных мотивов на ориентировку оптической индикатрисы общепризнано, до сих пор оценка этого влияния производится качественно. По рефрактометрическому методу имеются исследования, касающиеся поведения рефрактометрических констант при закономерно изменяющемся химическом составе и координационном числе катионов. Однако они не достаточны: не оценено влияние разного типа мотивов и анизотропии структуры на показатели преломления и оптическую ориентировку.

Отсутствует рациональная методика расчета плотности расположения атомов и связей по разным направлениям в кристалле. Зуев в работах 1990--2009г.г. [45. 46] развивает остовно-электронный подход к вычислению энергий связей. «Остовно-электронный подход к описанию химической связи в кристаллах позволяет определить валентные состояния атомов, рассчитать их эффективные заряды (степень ионности связей), оценить их реальные размеры (радиусы) и межатомную электронную плотность.» (В.В.Зуев, 2005) [46]

Такой подход нам представляется рациональным и более близким к той методике расчета рефракций связей и их мотивов в структурах силикатов, которая была применена нами в работах [90- 100].

Рефрактометрические исследования, касающиеся влияние разного типа структурных переходов и координационных чисел катионов на кривые показателя преломления, плотности и рефракцию, а также статистические исследования изложены в главе 2. Влияние разного типа мотивов структуры на показатели преломления и оптическую ориентировку, расчеты анизотропии рефракции связей показаны в главе 3. Изучение указанных взаимосвязей позволит прогнозировать элементы структуры и даже построить структурную модель для мелкозернистых минералов и химических соединений.

В разделе 4 излагаются результаты применения развитых методов к анализу элементов структур ряда кислородных соединений.

Глава 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКИ АНИОНОВ И СТРУКТУРНОГО РОДСТВА СОЕДИНЕНИЙ ПО ЭФФЕКТУ ОПТИЧЕСКОЙ СМЕСИМОСТИ

Структурная рефрактометрия представляет собой комплекс микроскопических и кристаллооптических наблюдений, кристаллохимических приемов, вычислений, графических построений, использующих зависимости физико-химических свойств вещества от химического состава, структурных характеристик и типов химических связей.

В ходе химического синтеза новых химических соединений или при открытии новых минералов в дисперсном состоянии микроскопические наблюдения позволяют контролировать чистоту продукта, его однородность. Под микроскопом легко определить присутствие аморфной и стекловидной фаз, что в сочетании с замерами показателей преломления позволяет контролировать химический процесс. Метод оптической микроскопии для прозрачных минералов в этом случае получает преимущество перед другими методами, он позволяет выявить наличие сростаний различных фаз.

Морфологическими признаками под микроскопом, характеризующими элементы структуры минерала, являются двойникование и эпитаксиальные сростания. Характер двойникования кристаллов детально исследован почти для всех минералов [23-26, 32, 36, 39]. Основной причиной образования двойниковых сростаний признано стремление кристаллов к повышению своей симметрии, особенно четко проявляющиеся у низкосимметричных кристаллов [13-15, 53] (миметические двойники). Кристаллам с разной сингонией и разным типом плотнейшей упаковки анионов свойственны эпитаксиальные сростания разных типов. Так, кристаллы ромбической сингонии с гексагональным типом плотнейшей упаковки атомов кислорода образуют двойники арагонитового типа с двойниковой плоскостью (110). Ромбические кристаллы псевдотетрагонального облика с кубической плотнейшей упаковкой часто дают двойники прорастания под углом 90° [14-16, 36, 39, 159].

В.А.Франк-Каменецким [154] обобщены причины эпитаксиальных сростаний у минералов. Им отмечено, что характер структурного соответствия у эпитаксиальных сростков и изоморфных кристаллов близок, но в случае эпитаксии структурные различия шире. При эпитаксии существенно: а) не только трехмерное, но и одномерное, двумерное подобие структур; б) общая плоскость катионной или анионной упаковки; в) совпадение линейного структурного мотива; г) более широкие пределы соизмеримости параметров сеток у гетерополярных кристаллов - до 24%; д) эпитаксиальные соотношения могут возникать у кристаллов с различным типом связи.

Исследовано явление эпитаксии для синтетических кристаллов и предложена классификация сростков по механизму образования и типу сростаний [27-29]. Для изучения сростаний зародышей и микрокристаллов используется метод электронной микроскопии.

Литературные данные по изучению эпитаксиальных сростаний на крупных кристаллах указывают на перспективность изучения эпитаксии в микрокристаллической фазе для целей структурного прогноза. Автором в течение ряда лет проводились микроскопические наблюдения и кристаллооптические определения ряда продуктов твер-

дофазного и гидротермального синтеза [5-6, 17-22, 57-60, 66-67, 69-74, 76-79, 86-107, 114-115, 130-146, 159, 163-165]. На основе этих наблюдений выявились определенные закономерности изменения показателя преломления в зависимости от условий протекания химических процессов и структурного родства соединений.

2.1. ЭФФЕКТ ОПТИЧЕСКОЙ СМЕСИМОСТИ В ПРОДУКТАХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Микроскопические наблюдения в процессе синтеза позволяют следить за изменением и превращением исходных компонентов в новое соединение. Если изучаются физико-химические свойства нового вещества, то продукты исследования также целесообразно подвергать микроскопическому анализу для полного изучения вещества наряду с другими видами анализа – рентгенографии, спектроскопии и другими методами.

Проведены микроскопические исследования различных продуктов высокотемпературного твердофазного и гидротермального синтеза. Так, образование силикатного стекла в процессе высокотемпературного взаимодействия компонентов фиксируется под микроскопом появлением прозрачных остроугольных обломков изотропного характера с пониженным показателем преломления относительно первичного силиката. Образование силикатного стекла наблюдалось в процессе высокотемпературного взаимодействия лепидолита с карбонатом и сульфатом кальция [69-71], что приводит к слипанию его с лепидолитом и понижению показателя преломления прозрачного продукта. Выявить характер срастания помогает электронная микроскопия (рис. 2.1).

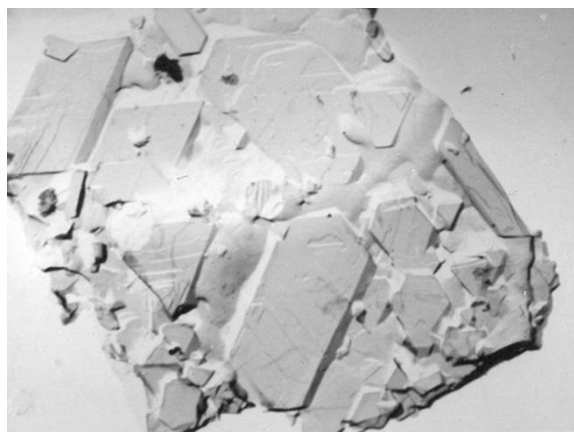


Рис. 2.1. Агрегат пластин лепидолита в срастании со стеклом.
Электронный микроскоп «Tesla», ув. 8300.

Изучалось образование аморфных и стекловидных фаз при процессах механохимической активации и высокотемпературного твердофазного синтеза. В работе [6] показано, что в процессе механохимической активации сподумена начинается диспергирование продукта.

Под микроскопом обнаруживаются серые и черные непрозрачные агрегаты фазы, размером менее 1 мкм, налипающие на прозрачные зерна (рис. 2.2). Прокаливание монофазных соединений, которое сопровождается их постепенной аморфизацией, спо-

способствует полному заполнению зерна тонкодисперсной морфной фазой, зерно становится практически непрозрачным (рис. 2.2).

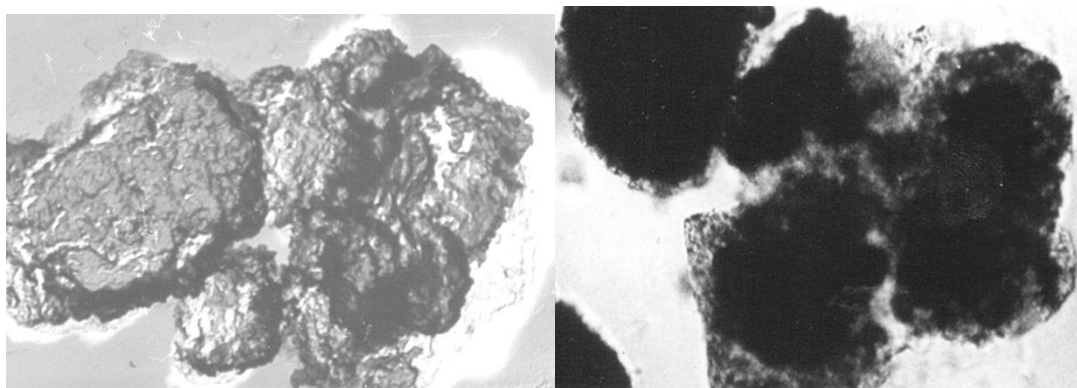


Рис. 2.2. Суммарные фазы: слева – аморфная фаза, налипающая на зерна исходного сподумена в процессе механохимического измельчения (электронный микроскоп «Tesla», ув. 8300); справа – заполнение аморфной фазой зерен сподумена после прокаливания (поляризационный микроскоп ПОЛАМ-Л211, ув. 280).

Аморфизация соединения приводит к понижению величины показателя преломления и плотности вещества. По мере увеличения количества аморфной фазы в продукте величины n_g и n_p показателей преломления снижаются параллельно в течение первых 10 мин, затем сближаются между собой, стремясь к средней величине. Плотность вещества уменьшается плавно и выходит на плато через 10 мин. Удельная поверхность сначала резко возрастает, а затем снижается скачками (рис. 2.3).

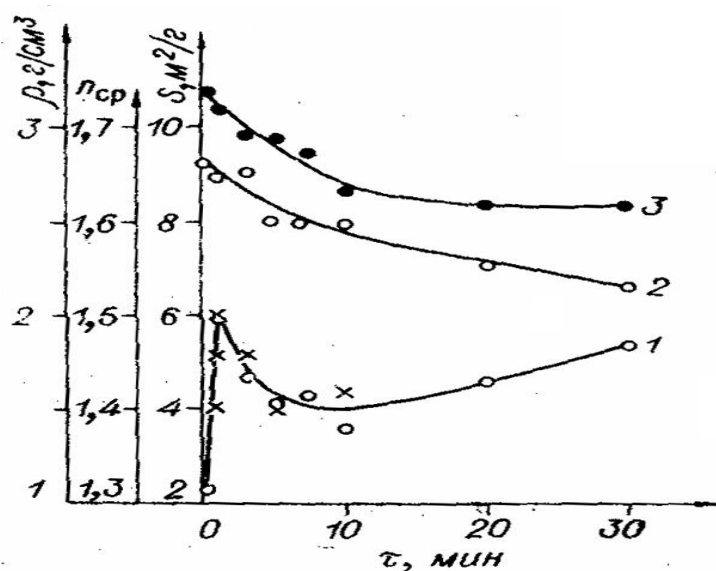


Рис. 2.3. Изменение физико-химических характеристик α -сподумена в процессе механохимической активации: 1 – показатель преломления n_p , 2 – показатель преломления n_g , 3 – плотность, x – удельная поверхность по [6]

Оптическая анизотропия (двупреломление) при возрастании дефектов (например, вследствие нагревания, облучения или диспергирования кристаллов) уменьшается

вплоть до образования псевдоизотропных кристаллических зёрен. Экспериментальным путем это явление наблюдалось нами при микроскопическом изучении многих химических продуктов. Например, при термическом разложении соединения $C_{16,1}BrF_{9,3}$ (рис. 2.4), полученного в работах [79, 106] термолиз при 240°C сопровождается изменением зеленой окраски прозрачного соединения на желтую, затем появляются бурые пятна полупрозрачной аморфной фазы (рис. 2.5а), анизотропия снижается и становится пятнистой (рис. 2.5б). Нагревание до 300 °С приводит к почти полному заполнению бурой фазой зерен, которые еще сохраняют псевдогексагональную форму (рис. 2.5в). При нагревании до 450 °С появляются угловатые очертания агрегатов, заполненные образованиями черного цвета (рис. 2.5 г).

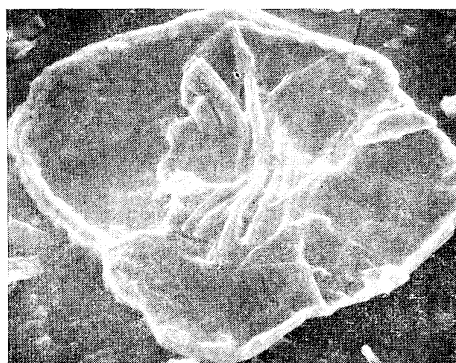


Рис. 2.4. Микрофотография соединения $C_{16,1}BrF_{9,3}$. Поляризационный микроскоп ПОЛАМ-Л211, проходящий свет, ув. 360.

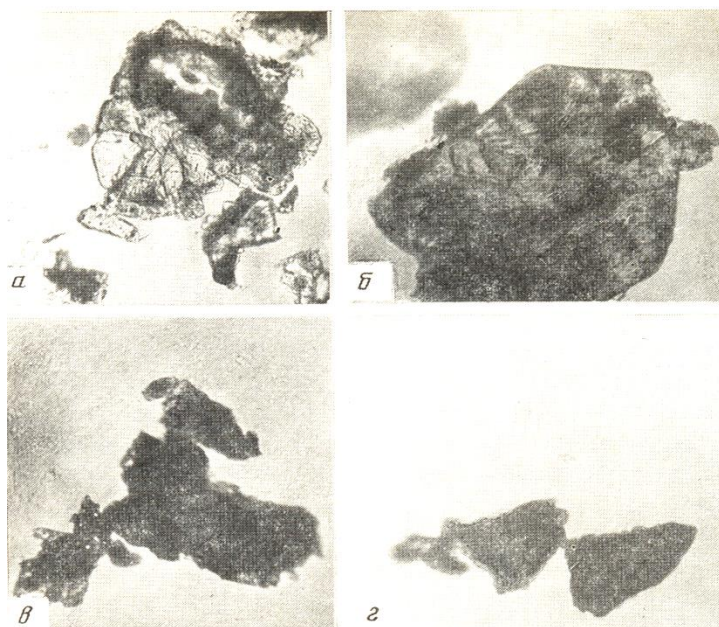


Рис. 2.5. Продукты термолиза соединения $C_{16,1}BrF_{9,3}$: а и б – 240 °С, в – 300 °С, г – 450 °С. Поляризационный микроскоп ПОЛАМ-Л211, проходящий свет, ув. 360.

Гидротермальные процессы, которые приводят к постепенному разупорядочению атомов и образованию дефектной структуры соединения, также сопровождаются

усреднением и понижением показателя преломления, потерей анизотропии, что показано на примере соединения $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7-12(\text{H}_2\text{O})$ в работе [119].

Морфологические наблюдения под микроскопом целесообразно использовать в начальном процессе синтеза новых химических соединений, когда могут проявиться сростки исходных веществ и продуктов их взаимодействия. Твердые продукты синтеза часто представляют собой смеси сложного фазового состава с несовершенной окристаллизованностью отдельных фаз. В этих случаях имеется возможность образования тесной смеси двух тонкодисперсных фаз, которая выглядит под микроскопом как оптически однородная фаза, имеющая промежуточный показатель преломления между средними показателями преломления компонентов смеси. Впервые «суммарное светопреломление» описано Д. С. Белянкиным с соавторами [16] для зародышей муллита в стекле, а также Т. Ф. Райченко и К. К. Стреловым [117] в шамотных огнеупорах. Микроскопическая однородность микропертитов полевых шпатов исследовалась Б. Е. Боруцким [27], а политипных модификаций слюд — В. И. Муравьевым и В. А. Дрицем [75]. Д. С. Белянкиным, Т. Ф. Райченко и К. К. Стреловым отмечено, что срастание двух фаз размером 0,1-1 нм сопровождается эффектом "суммарного светопреломления". В. И. Муравьевым и В. А. Дрицем [75], а также Б. Е. Боруцким [27] показано, что срастание двух фаз с родственными структурами и размером частиц 0,1-1 нм (политипные модификации слюд или микропертитовые срастания полевых шпатов) сопровождается явлением оптической однородности продукта, которое В. А. Дрицем названо "эффектом оптической смесимости". Этот эффект для смесей полиморфных модификаций оксидов редкоземельных элементов описан также Е. Д. Ручкиным и С. С. Бацановым [8]. Автором этой работы обнаружен эффект оптической смесимости для ряда веществ, образующихся при различных твердофазных физико-химических процессах. Эффект исследован в продуктах спекания простых и сложных оксидов, силикатов щелочных и щелочноземельных металлов с оксидами алюминия и галлия при температурах 500-3000°C. Продуктами реакции являются алюминаты, галлаты, алюмо- и галло-силикаты указанных металлов [5-6, 17-18, 69-71, 98, 101, 107]. Суммарные фазы изучались методами оптической и электронной микроскопии. Отдельные взаимодействия и примеры суммарных фаз приведены в таблице 2.1. Так, в образцах 1-6 наблюдаются суммарные фазы силикатов щелочных металлов и оксида галлия, в образцах 7-13 — смеси алюминатов или алюмината с оксидом алюминия.

Большое количество экспериментального материала (400 объектов) позволяет выделить характерные черты суммарных фаз отдельно для трех крупных областей химических превращений:

- 1) область чисто твердофазных процессов без участия плавления;
- 2) область химического превращения, сопровождающегося плавлением исходных компонентов или продуктов реакции;
- 3) область химических превращений при температуре, превышающей точку плавления. Разделение первых двух областей производилось по отсутствию микроскопических следов стеклообразования в продуктах. Третья область — область продуктов, полученных в плазмотроне при 1700–3000° С. Для первых двух областей химических превращений образование суммарных фаз представляет довольно распространенное

явление, особенно на I стадии кристаллизации новообразований, конец которой фиксировался по полному отсутствию исходных компонентов под микроскопом.

Таблица 2.1.

Условия получения и состав суммарных фаз в продуктах твердофазных реакций

№	Исходные соединения	Условия спекания			Состав суммарной фазы ²
		Мольное отношение	Температура, °C	Время, час	
1	CaO+ β -Ga ₂ O ₃	3: 0,7	900-1200	550	CG+ C
2	Li ₂ Si ₂ O ₅ +GaOOH	1 : 2 : 1	900	15	LS ₂ +G
3	Na ₂ Si ₂ O ₅ + GaOOH	1 : 2 : 1	800	97	NS ₂ +G
4	K ₂ Si ₂ O ₅ + GaOOH	1 : 2 : 1	1000	30	KS ₂ +G
5	Rb ₂ Si ₂ O ₅ + GaOOH	1 : 2 : 1	1000	79	RS ₂ +G
6	Cs ₂ Si ₂ O ₅ +GaOOH	1 : 2 : 1	900	56	CsS ₂ +G
7	Li ₂ CO ₃ +(γ,θ)Al ₂ O ₃	1 : 11	800	1	LA _n +(γ,θ)A
8	NaAlO ₂ +(γ,θ)Al ₂ O ₃	1 : 5-11	600-1000	5	NA+NA _n
9	NaAlO ₂ + α -Al ₂ O ₃	1 : 11	1600-1700	0,2	NA ₅ +NA ₁₁
10	Rb ₂ CO ₃ +(γ,θ)Al ₂ O ₃	1 : 1	750	10-17	RA _n +(γ,θ)A
11	Rb ₂ CO ₃ +(γ,θ)Al ₂ O ₃	1 : 7	800	4-8	RA ₅ +RA ₁₁
12	Rb ₂ CO ₃ +(γ,θ)Al ₂ O ₃	1 : 1	1150-1300	10-30	α - A+RA+RA ₅
13	Rb ₂ CO ₃ +(γ,θ)Al ₂ O ₃	1 : 11	1150-1300	5-10	α -A+ RA ₁₁
14	Cs ₂ CO ₃ +(γ,θ)Al ₂ O ₃	1 : 1	500-800	13	CsA+(γ,θ)A
15	MgO+Al(OH) ₃	1 : 1	1200	2	MA+MA _n
16	MgO+A(OH) ₃ +Li ₂ CO ₃	1 : 1 0,5	1200	2	LA+MA _n
17	β -LiAlSi ₂ O ₆ +CaCO ₃	S: C=1:2,3	700-1100	2-10	LA+C
18	β -LiAlSi ₂ O ₆ +CaMg(CO ₃) ₂	S:C=1: 2,4	1100-1200	2	LA+ γ -C ₂ S+M ₂ S
19	Лепидолит+ CaSO ₄	S : C=1 : 3	900-1100	1 – 40	An+Mi
20	Li ₂ CO ₃ + GaOOH	1 : 1	500-800	1 -3	LG+ β -G
21	Каолинит+Rb ₂ CO ₃	R:A:S=1:1:2	700	2	RAS ₂ +RA

Примечания: 1) Мольные отношения в порядке написания исходных веществ; 2) Используются сокращения: An -- анортит, Mi -- микроклин, L – Li₂O, A – Al₂O₃, N – Na₂O, K – K₂O, R –Rb₂O, Cs – Cs₂O, C – CaO, M – MgO, G – Ga₂O₃, S – SiO₂.

Примеры полученных суммарных фаз приведены в табл. 2.2. Для стадии I характерно образование суммарных фаз с неполной смесимостью из исходных компонентов и продуктов реакции. В этом случае видны границы между частицами двух фаз, но для каждой фазы порознь невозможно замерить показатель преломления. Суммарное значение N_s колеблется в интервале между средними показателями обеих фаз. Описанный эффект, сохраняющийся при многочасовом спекании, наблюдался при исследовании продуктов медленно протекающих взаимодействий 1-6 (табл. 2.1). Время существования суммарной фазы в бескремнистых продуктах увеличивается при переходе от литиевых соединений к цезиевым от 1 до 45 ч при 500-700°, от 3 до 9 ч – при 800-900°, а при температуре 1000-1700 ° находится на уровне 0,1-0,3 ч. Для кремнеземсодержащих

продуктов временная граница отодвигается до 10-100 ч при интервале температур 700-900 ° и до 1 ч при температуре 1000-1200 °С.

Таблица 2.2

Состав и показатель преломления суммарных фаз (N_s) в продуктах химических превращений с участием плавления или аморфизации

№	Исходные вещества	Температура, град С	Время, ч	Состав суммарной фазы	N_s
1	$\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1250	2	LA+M+C+St	1.68
2	Лепидолит+Кальцит	1300	2	LA+St+C	1.69
3	Лепидолит	1000	1	Lp+St	1.59-1.60
4	$(0.1\text{-}0.4)\text{Na}_2\text{O} \text{ Ga}_2\text{O}_3 \text{ (0.6-6.0) SiO}_2 \text{ 4(H}_2\text{O)}$	1100	3	$\beta\text{-G+Am}$	1.595-1.698
5	$(1.1\text{-}1.6)\text{NiO} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ (6.4-9.0)H}_2\text{O}$	350	1	NiO+Am	1.595-.603
		500	1	NiO+Am	1.67-1.73
		800	1	NiO+Am	1.80-1.82

Примечание: Lp — лепидолит, LA — $\gamma\text{-LiAlO}_2$, M — MgO, C — CaO, Si — стекло, Am — аморфная фаза, $\beta\text{-G}$ — $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

В то же время псевдоморфоза по исходному карбонату отсутствует. Последнее обстоятельство является экспериментальным подтверждением односторонней направленной диффузии щелочных ионов в объем гидроксида алюминия — «покрываемого» компонента [66, 69-72, 115-116].

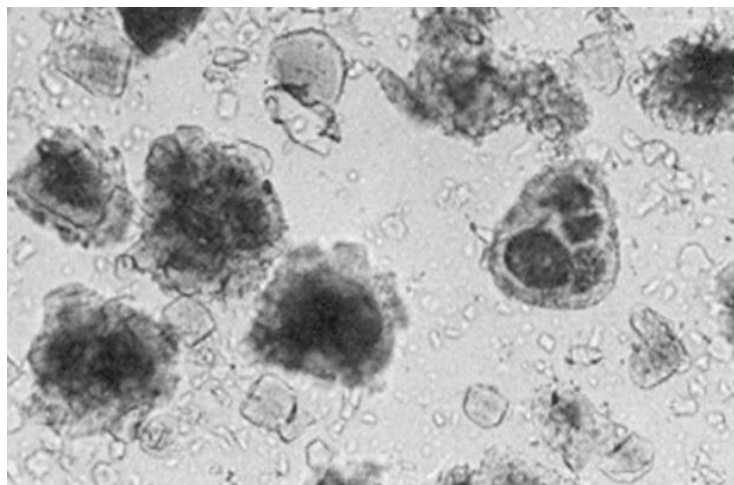


Рис.2.7. Псевдоморфоза магниевой шпинели (темное) по зернам MgO (овальные) и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (светлые прямоугольные зерна в агрегатах). Микроскоп «ПОЛАМ», проходящий свет, ув. 870.

На стадии 1 часто распространена морфология суммарной фазы в виде неориентированной псевдоморфозы продуктов реакции (1-2 нм) по зернам (20-30 нм) исходных веществ, например, образование моноалюминатов щелочных металлов по зернам $\theta\text{-}$

Al_2O_3 (№1-6, 12-14, табл.2.1). «Покрывающий» слой формируется моноалюминатом. Это указывает на структурное родство этих соединений.

Иногда при твердофазном синтезе на стадии I фиксируются две суммарные фазы, что наблюдалось для моноалюмината магния (шпинели) в виде псевдоморфоз по θ - AlO_3 и MgO (рис. 2.7), что согласуется с мнением [107] о двусторонней диффузии между оксидами магния и алюминия.

Замерить показатель преломления суммарной фазы возможно только в случае ее прозрачности, чаще устанавливается интервал значений. Так, в продуктах обжига лепидолита с сульфатом кальция [69-72] микроскопически видны агрегаты остроугольной формы размером 8-10 нм, дающие в иммерсии раздвоение полосы Бекке в интервале значений $N_s = 1.525 - 1.580$ (№16, табл. 2.1). Агрегаты идентифицированы как тонкие срастания микроклина и анортита, что подтверждается рентгенофазовым анализом,

При микроскопическом изучении продуктов взаимодействия β -сподумена с раствором LiOH [5] зафиксирован рост No и Ne β -сподумена (рис. 2.8) при увеличении времени взаимодействия и после появления нового продукта — гидроалюмосиликата лития состава $3.6\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ГАСЛ), обнаруженного рентгенографически. Кроме того, в начале взаимодействия ГАСЛ фиксируется в виде изотропной фазы с низким показателем преломления (ниже $N_{ср}$ ГАСЛ), что указывает на суммарную фазу ГАСЛ и аморфного продукта.

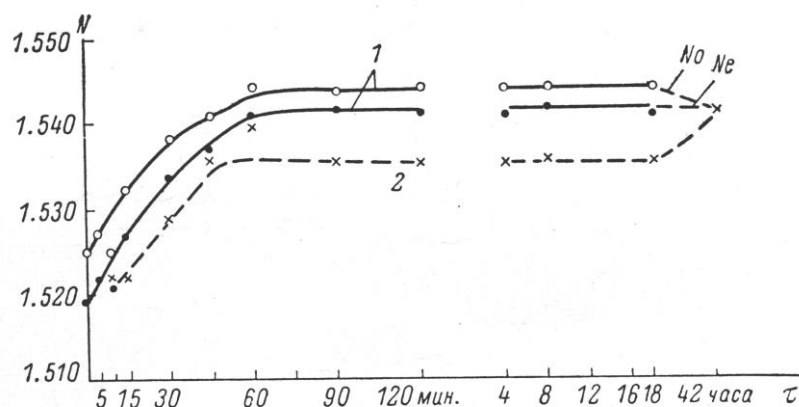


Рис.2.8. Диаграмма изменения показателя преломления β -сподумена и гидроалюмосиликата лития при взаимодействии с гидроокисью лития: суммарные фазы 1 – β -сподумен+ГАСЛ, 2 – ГАСЛ+аморфная фаза.

Двупреломление суммарной фазы постепенно уменьшается до нуля через 42 часа взаимодействия и фиксируется только средний показатель преломления ($N_{ср.}$) ГАСЛ. (рис. 2.8). При термическом разложении ГАСЛ [6], при $100-400^\circ\text{C}$ величина $N_{ср}$ фазы уменьшается (рис. 2.9). Это обусловлено удалением воды и аморфизацией ГАСЛ. Дальнейшее нагревание до 700° приводит к появлению двух фаз с разными значениями N_s . При увеличении температуры до 1000° показатели N_s растут, приближаясь к $N_{ср}$ для Li_2SiO_3 и LiAlO_2 , фиксируемым рентгенометрически при $700-1000^\circ\text{C}$. Эти суммарные фазы являются смесью аморфной и кристаллических фаз.

На стадии собирательной кристаллизации (II) псевдоморфоза нового продукта по старым формам не сохраняется. Продукты реакции дифференцируются в форме зе-

рен со специфичным габитусом и своими кристаллооптическими свойствами. Эта дифференциация, по-видимому, связана с отсутствием близких элементов в структурах совместно кристаллизующихся веществ. На стадии II сохраняются только ориентированные срастания в соответствии с принципом ориентационного соответствия [29] структур соединений, образующихся при химическом превращении в смесях твердых веществ.

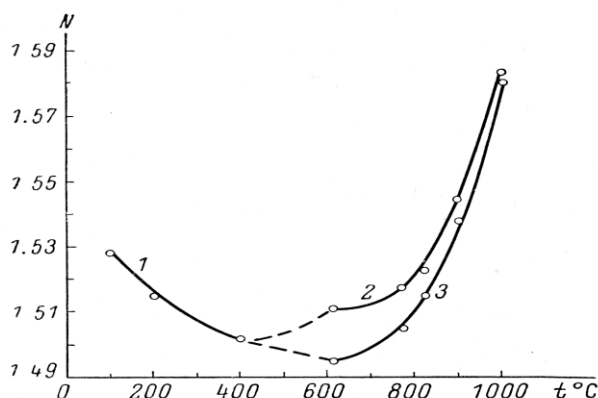


Рис. 2.9. Диаграмма изменения показателя преломления фаз при термическом разложении ГАСЛ: 1 – ГАСЛ + стекло, 2 – алюминат лития + стекло, 3 – метасиликат лития + стекло

Ориентированная псевдоморфоза [154] характеризуется четко выраженным эффектом оптической смесимости и обусловлена элементами структурного сходства исходных веществ и твердых продуктов реакции. Это явление обнаружено в процессе кристаллизации полиалюминатов щелочных металлов типа β -глинозема (№ 7-13, табл.2.1), когда структуры исходного θ - Al_2O_3 и продукта характеризуются общими псевдослоистыми блоками типа нестехиометрической шпинели.

Суммарная фаза в виде эпитаксиального сростка наблюдалась нами в продуктах твердофазного взаимодействия β -эвкриптита и доломита на стадии II (№14-15, табл. 2.1, рис.2.10)..

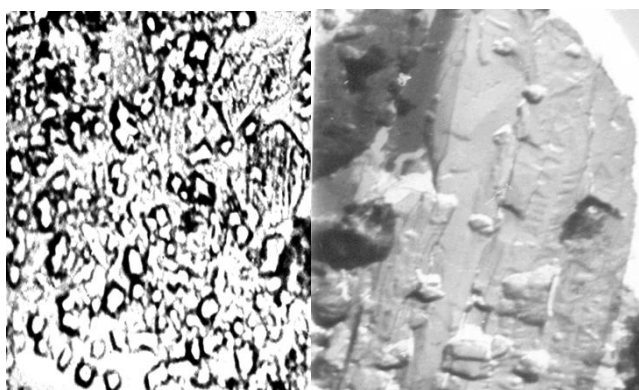


Рис. 2.10. Призматический кристалл γ - Ca_2SiO_4 с наростами γ - LiAlO_2 в виде изометричных зерен (слева – под микроскопом «ПОЛАМ», проходящий свет, ув. 560; справа – в электронном микроскопе «Tesla», ув. 8300).

В оптическом микроскопе обнаружены призматические кристаллы размером до 40 нм суммарной фазы с показателем преломления N_s между показателями преломления для $\gamma\text{-LiAlO}_2$ и $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$.

Электронная микроскопия визуализирует призматические кристаллы с ориентированными наростами изометричных кристаллов (5 нм и 200 нм, соответственно, рис.2.10). Примеры эпитаксиальных срастаний веществ, имеющих островную структуру типа оливина и координационную структуру с тетраэдрическими компонентами, известны [154].

Для второй области химического превращения — с участием плавления — морфология и состав суммарной фазы иные. Так, повышение температуры взаимодействий до 1200-1300° (лепидолит в табл. 2.1. и 2.2) приводит к появлению суммарной фазы с морфологией стекла — резко угловатые зерна с раковистым изломом и следами начавшейся кристаллизации (рис 2.1). Значение N_s у нее повышено по сравнению с чистой фазой $\gamma\text{-LiAlO}_2$ и понижено по сравнению с величиной N_{sp} CaO, фиксируемых рентгенографически. Имеются данные [69] о возможности образования эвтектики между $\gamma\text{-LiAlO}_2$ и CaO при 1240° С. Электронная микроскопия данного продукта визуализирует эвтектическую структуру суммарной фазы (рис. 2.11). Кристаллографически ведущим компонентом колонии является кристаллизующийся из расплава $\gamma\text{-LiAlO}_2$, промежутки скелета выполнены CaO. Последнее подтверждается удалением CaO при обработке спека борной кислотой.



Рис. 2.11. Эвтектические срастания $\gamma\text{-LiAlO}_2$ и CaO с эффектом оптической смесимости (слева – под микроскопом «ПОЛАМ», проходящий свет, ув. 870; справа – в электронном микроскопе «Tesla», ув. 8300).

Следовательно, прокаливание монофазных веществ, сопровождающееся их постепенной аморфизацией, и прокаливание гелей различного состава, приводящее к образованию кристаллической фазы на фоне аморфного продукта, вызывают неизбежно эффект оптической смесимости аморфной фазы и кристалла. Величина показателя N_s меньше N_{sp} кристалла. Морфология суммарной фазы в оптическом микроскопе – тонкозернистые и дисперсные рыхлые агрегаты с полным эффектом оптической смесимости или угловато-свилеватые формы с неоднородным оптическим рельефом и эффек-

том неполной смесимости. На электронно-микроскопических снимках видно покрытие зерен аморфным продуктом.

Для третьей области химических превращений – выше температур плавления компонентов шихт – большая часть определяемых фаз является суммарной. Продукты отличаются разнообразием морфологии. При более низких температурах широко развиты сталактитоподобные наросты, являющиеся смесью стекла и продуктов его кристаллизации. При повышении температуры начинают преобладать шаровидные формы суммарных фаз, представляющие собой затвердевшие капли жидкого стекла и содержащие продукты его кристаллизации со стекловатой оболочкой (рис. 2.12).



Рис. 2.12. Застывшие капли расплава, образованного из смеси силикатов при температурах выше 1700°C. Поляризационный микроскоп ПОЛАМ-Л211. Ув. 280.

При самых высоких температурах преобладает рыхлая хлопьевидная фаза, состоящая из смеси аморфных частиц с частицами кристаллической фазы размером меньше 1 нм. Все продукты плазменной обработки по степени окристаллизованности не выходят за пределы стадии первичной кристаллизации.

Из наблюдений следует, что существование суммарных фаз с эффектом оптической смесимости является распространенным фактом на стадии первичной кристаллизации продукта при твердофазных процессах. Главным фактором, определяющим появление эффекта, может быть названа малая степень окристаллизованности продукта, зависящая от температуры, времени взаимодействия и свойств соединений. Поэтому среди фракции продукта 1–5 нм на стадии I следует ожидать существования суммарных фаз для всех соединений, независимо от степени близости их структур. На стадии собирательной кристаллизации главным фактором является наличие близких элементов в структурах совместно или последовательно кристаллизующихся веществ. Обнаружение суммарных фаз с эффектом оптической смесимости на стадии II свидетельствует о возможном присутствии закономерных микросрастаний. Последнее является признаком близости элементов структур у соединений, образующихся при твердофазном взаимодействии. Метод электронной микроскопии позволяет провести визуализацию компонентов суммарной фазы и проверить закономерность срастания.

Для микроскопического анализа иммерсионным методом рекомендуется использовать порошки, размер зерен которых >50 нм; труднее работать с фракцией 50—10 нм. Однако именно с этой фракцией чаще приходится иметь дело при микроскопическом

анализе химических продуктов. Фракция из зерен <50 нм, получающаяся в некотором количестве при обычном растирании химических продуктов для микроскопического анализа, весьма осложняет анализ. В составе этой фракции могут наблюдаться фазы с суммарными значениями N_s . Для достоверного заключения о фазовом составе тонкодисперсных фракций данные иммерсионного метода необходимо использовать в сочетании с результатами рентгенометрии и электронной микроскопии. Если же фаза с суммарным N_s наблюдается в составе фракции >5 нм, то явление тонкой сокристаллизации фаз характерно для исследуемого процесса и указывает на близость атомной структуры исходных и получаемых веществ.

Таким образом, эффект оптической смесимости проявляется в следующих условиях: при образовании псевдоморфозы продукта реакции по исходному компоненту; при кристаллизации аморфной или стекловатой фазы; при совместной или последовательной кристаллизации фаз, когда слой одной фазы, структурно близкой, покрывает поверхность частиц второй, например, политипные модификации.

Роль структурного родства может быть проверена при взаимном смешении тонкозернистых фаз. Последнее может быть смоделировано путем механического измельчения и смешения двух компонентов.

2.2. ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА ОПТИЧЕСКОЙ СМЕСИМОСТИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАСТИРАНИИ

Механическое измельчение фаз представляет интерес для фазового микроскопического анализа в иммерсии, поскольку операция измельчения является обязательной при подготовке пробы к анализу. Использовались составы 18-ти двухкомпонентных смесей (табл. 2.3). Вещества, входящие в смеси 1-6, изоструктурны; компоненты смесей 7-13 имеют близкие структурные мотивы, компоненты смесей 14-18 имеют различные структурные мотивы. Навески смесей (m) по 0.1 или 0.5 г, содержавшие исходные компоненты в весовых отношениях 1 : 1, в течение различного времени (τ) измельчались и перемешивались в агатовой ступке с последующим анализом полученных продуктов методами иммерсионной и электронной микроскопии. При $m=0.1$ и $\tau=3$ мин/смесь полностью прилипала к стенкам ступки, после чего соскабливалась и подвергалась дальнейшему растиранию. После $\tau=60$ мин. получались препараты частиц размером от 1 до 10 нм, содержащие примесь фазы с частицами величиной <1 нм.

Для устранения влияния разницы в размерах частиц исходных компонентов на эффект смешивания в ряде смесей каждый из исходных компонентов измельчался до частиц размером 1-2 нм. Перед проведением анализов продукты смешивания высушивались при $100-105^\circ$ в течение 1-2 час для удаления гигроскопической влаги.

Все смеси подвергались механическому измельчению до дисперсного состояния при комнатной температуре. В таблице 2.4 показано изменение фазового состава смесей в процессе их измельчения и смешивания по данным иммерсионного микроскопического анализа.

Компоненты смеси 1 RbCl и RbBr, кристаллизуясь из смеси водных растворов, образуют непрерывную серию твердых растворов при комнатной температуре.

Таблица 2.3.

Исходные смеси и характеристики их компонентов

№ смеси	Компоненты	Характеристики компонентов		
		<i>N_{ср}</i>	Твердость	Структурный мотив
1	RbCl	1,493	Низкая	Координационный
	RbBr	1,553	Низкая	Координационный
2	BaSO ₄	1,637	3,0-3,5	Островный
	SrSO ₄	1,615	3,0-3,5	Островный
3	BaSO ₄	1,637	3,0-3,5	Островный
	RbSO ₄	1,883	2,5-3,0	Островный
4	NaCl	1,544	2,25	Координационный
	KCl	1,490	1,75	Координационный
5	θ-Al ₂ O ₃	1,705	Средняя	Координационный
	В-Ga ₂ O ₃	1,907	Высокая	Координационный
6	α-Al ₂ O ₃	1,735	9,0	Кольцевой
	α-Ga ₂ O ₃	1,839	9,0	Кольцевой
7	Al ₂ O ₃ · H ₂ O	1,650	3,5-4,0	Цепочечный
	Ga ₂ O ₃ · 5,1H ₂ O	1,758	Высокая	Цепочечный
8	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	1,570	3,0-3,5	Слои из колец
	Li ₂ O · 2Al ₂ O ₃ · 7H ₂ O	1,545 ¹	Низкая	Слоистый
9	Mg(OH) ₂	1,565	2,5	Слоистый
	Θ-Al ₂ O ₃	1,705	Средняя	Координационный
10	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	1,570	3,0-3,5	Слои из колец
	Na ₂ O · 55Al ₂ O ₃	1,660	Средняя	Слои из колец
11	Li ₂ O · Al ₂ O ₃	1,610	Высокая	Каркасный
	Na ₂ O · Al ₂ O ₃	1,560	Высокая	Каркасный
12	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	1,570	3,0-3,5	Слои из колец
	α-Li ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1,519	0,5	Цепи из колец
13	А-Li ₂ O · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	1,519	0,5	Цепи из колец
	Li ₂ O · SiO ₂	1,590	7,5-8,0	Цепи
14	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	1,570	3,0-3,5	Слои из колец
	Ga ₂ O ₃ · 5,1H ₂ O	1,758 ¹	Высокая	Цепи
15	NaCl	1,544	2,5	Координационный
	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	1,570	3,0-3,5	Слои из колец
16	SrSO ₄	1,615	3,0-3,5	Координационный
	Mg(OH) ₂	1,565	2,5	Слоистый
17	KJ	1,665	3,0	Координационный
	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	1,570	3,0-3,5	Слои из колец
18	BaSO ₄	1,637	3,0-3,5	Островный
	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	1,570	3,0-3,5	Слои из колец

В измельченном продукте обнаружены суммарные фазы с раздвоением полосы Бекке или оптически гомогенные суммарные фазы до 100 % (табл.2.4). Из смеси (**m**=0,1 г) порошкообразных RbCl и RbBr с частицами размером 1-2 нм через 30 мин.

образуется оптически гомогенная фаза с постоянным значением $N_s = 1.526$, не содержащая примесей исходных компонентов. Она относится к указанному ряду твердых растворов и имеет характерный дифракционный максимум $3.35 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (у RbCl и RbBr $3,29$ и $3,44 \text{ \AA}$, соответственно). При навеске смеси 1 массой $0,5 \text{ г}$ эта фаза образуется только через 60 мин и составляет примерно 70% массы препарата. Ей предшествует ($\tau = 10 \text{ мин}$) фаза с переменной аддитивной величиной $N_s (\pm 0,03)$, которая также принадлежит к ряду твердых растворов (член, близкий к RbBr; $d = 3,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$). В описанном случае оптически гомогенная фаза является однородной и в кристаллохимическом смысле: величина N_s обусловлена не эффектом оптической смесимости, а составом твердого раствора.

Таблица 2.4

Изменение фазового состава смесей в процессе их измельчения

№ смс	Размер частиц, (нм)	Навеска смеси, (г)	Время смешивания, мин	Фазовый состав (вес.%)		
				Исходные компоненты	Фаза (%) с переменным значением N_s	Оптически гомогенная фаза и ее N_s
1	2	3	4	5	6	7
1	50-80	0,1	1-3	100	Нет	Нет
1	50-80	0,1	10	30	30	40
1	50-80	0,1	30	Нет	50	50
1	1-2	0,1	1-3	Нет	100; 1,50-1,52	Нет
1	1-2	0,1	10	Нет	Нет	100; 1,526
1	1-2	0,1	60	Нет	Нет	100; 1,526
1	1-2	0,5	10	10	90; 1,50-1,55	Нет
1	1-2	0,5	60	30	Нет	70; 1,51
1	50-80	0,5	60	50	50; 1,51-1,52	Нет
2	1-2	0,1	10	Нет	100; 1,61-1,63	Нет
2	1-2	0,1	30	Нет	Нет	100; 1,620
3	1-2	0,5	10	50	50; 1,64-1,88	Нет
3	1-2	0,5	30	Нет	100; 1,64-1,88	Нет
4	1-2	0,5	240	100	Нет	Нет
5	3-30	0,1	1-3	100	Нет	Нет
5	3-30	0,1	10	50; $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	50; 1,75-1,85	Нет
5	3-30	0,1	30	30; $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	70; 1,75-1,85	Нет
5	1-2	0,1	1-3	100	Нет	Нет
5	1-2	0,1	10	50; $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	50; 1,75-1,80	Нет
5	1-2	0,1	60	Нет	Нет	100; 1,80
5	1-2	0,5	30	100	Нет	Нет
6	1-3	0,1	3	70	30; 1,78-1,80	Нет
6	1-3	0,1	10	50	50; 1,78-1,82	Нет
6	1-3	0,1	30	30	Нет	70; 1,80
7	1-10	0,1	10	100	Нет	Нет
7	1-10	0,1	30	50	50; 1,65-1,70	Нет

Окончание таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6	7
7	1-10	0,1	60	30;	70; 1,65-1,70	Нет
7	1-3	0,5	10	100	Нет	Нет
8	5-10	0,1	10	100	Нет	Нет
8	5-10	0,1	30	100	Нет	Нет
8	1-2	0,1	1-3	100	Нет	Нет
8	1-2	0,1	10	100	Нет	Нет
8	1-2	0,1	60	20	80; 1,54-1,56	Нет
8	1-2	0,1	150	60;ГДАЛ ¹	40; 1,54-1,56	Нет
9	1-5	0,1	10	100	Нет	Нет
9	1-5	0,1	30	30	70; 1,58-1,62	Нет
10	1-5	0,1	10	100	Нет	Нет
10	1-5	0,1	30	30;	70; 1,60-1,64	Нет
11	10-30	0,1	5	100	Нет	Нет
11	10-30	0,1	30	40;	60; 1,56-1,61	Нет
12	3-20	0,1	30	100	Нет	Нет
12	3-20	0,1	60	70;	30; 1,52-1,54	Нет
13	3-30	0,1	10	100	Нет	Нет
13	3-30	0,1	30	70	30; 1,52-1,59	Нет
13	3-30	0,1	60	50	50; 1,52-1,59	Нет
14	1-2	0,1	10	70	30; 1,60-1,70	Нет
14	1-2	0,1	60	50	Нет	50; 1,635
14	1-2	0,5	30	100	Нет	Нет
15	1-3	0,1	30	100	Нет	Нет
16	1-2	0,1	30	100	Нет	Нет
17	1-2	0,1	10	50	50; 1,58-1,66	Нет
17	1-2	0,1	30	30	70; 1,58-1,66	Нет
17	1-2	0,1	60	30	70; 1,58-1,66	Нет
18	1-2	0,1	30	Нет	50; 1,58-1,59	50; 1,585

Примечание: ¹ ДГАЛ – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Компоненты смесей 2–6 образуют твердые растворы при температурах выше 100°. При смешивании их в твердом состоянии при комнатной температуре твердые растворы не образуются (табл. 2.4). В продуктах смешивания, за исключением смеси 4, обнаруживаются оптически гомогенные фазы, обусловленные эффектом оптической смесимости. Как правило, через 3 мин смешивания во фракции 1-2 нм образуется фаза с переменным N_s и раздвоением полосы Бекке в пределах средних показателей преломления компонентов смеси (стадия А), которая составляет 30–50% образца (рис.2.6). Затем через 30 или 60 мин смешивания фаза с переменным значением N_s либо переходит в оптически гомогенную фазу с постоянным N_s (стадия В), либо остается конечным продуктом смешивания, возрастая количественно до 50–100% при увеличении продолжительности процесса смешивания (рис. 2.6). Факт отсутствия твердых растворов подтверждается прецизионной рентгеновской съемкой. Так, на дифрактограмме смеси 2:

отсутствует смещение линий 211, 112 и 212 для компонента BaSO₄ и линий 102, 211 и 020 для SrSO₄.

В смесях 7–14, где компоненты имеют некоторые близкие структурные элементы, фаза с переменным *Ns* (стадия А) составляет 70–80% в образце (*m*=0.1 г) через 60 мин. от начала смешивания. Следовательно, одинаковый тип плотнейшей упаковки (одномерное подобие) также способствует возникновению суммарной фазы. Одинаковая твердость компонентов также играет положительную роль, даже если она высокая (смесь № 11).

Эффект оптической смесимости сосуществует с эффектом истинной смесимости (твердым раствором) для изоструктурных веществ. При механическом измельчении истинная смесимость возникает в том случае, когда температура образования твердых растворов компонентов близка к 25°. Если же эта температура выше, при механическом измельчении образуется оптически гомогенная смесь.

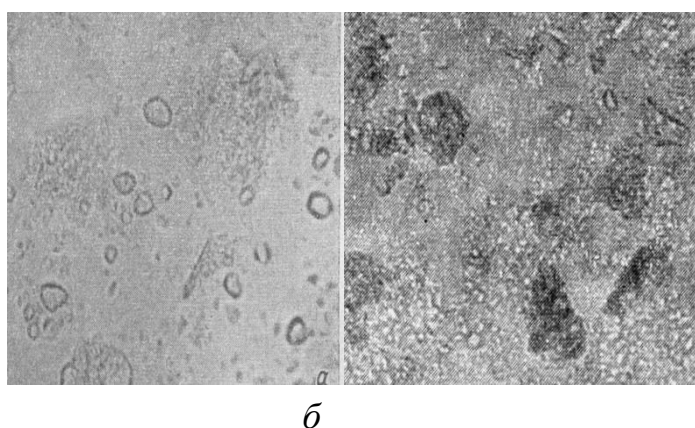


Рис. 2.6. *а* – суммарная фаза гидраргиллита с гидроалюминатом лития в виде зерен с резким рельефом и раздваивающейся полоской Беке в иммерсионной жидкости $N=1.568$ на стадии А; *б* – суммарная фаза гидраргиллита и КЖ (стадия А, ув.300); *в* – то же фото в электронном микроскопе, ув. 5800

В смесях компонентов с различными структурными мотивами (смеси 15–18) при их близкой твердости суммарная фаза с переменным *Ns* появляется через 10–30 смешивания (стадия А). Стадия В не проявляется. Следовательно, появление суммарной фазы с переменным *Ns* (стадия А) определяется одинаковой твердостью компонентов и временем смешивания (растирания) твердых компонентов. Наличие близких структурных мотивов резко ускоряет процесс появления суммарных фаз.

Следовательно, факторами, способствующими образованию оптически гомогенных смесей при измельчении и смешивании твердых веществ, являются близость структурных характеристик, тонкодисперсность (1–2 нм) и невысокая твердость (1–3) смешиваемых компонентов. При одновременном действии этих факторов возможно даже образование твердых растворов между компонентами исходной смеси. Уменьшение массы исходной смеси компонентов способствует более быстрому появлению оптически гомогенной фазы.

Таким образом, при прочих равных условиях идентичность структуры (трехмерное подобие) является определяющим фактором для быстрого возникновения прозрачных суммарных фаз с четким показателем преломления промежуточного значения. Одинаковый тип главного структурного мотива (двумерное подобие) является причиной быстрого появления суммарной фазы в виде закономерных срастаний, а показатель преломления может быть переменного либо четкого значения. Одинаковая плоскость плотнейшей упаковки (одномерное подобие) также способствует возникновению суммарной фазы в виде наростов одного вещества на другом. Изучая срастания дисперсного минерала с другими соединениями, можно определить, насколько близки их структуры.

2.3. ЭФФЕКТ ОПТИЧЕСКОЙ СМЕСИМОСТИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

В гидротермальных системах образование суммарных оптически гомогенных фаз наблюдалось автором в продуктах химических реакций в разнообразных морфологических проявлениях [19, 20, 57-60, 74, 86-89, 101, 105-107, 119, 136]. Так, при взаимодействии синтетического даусонита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) с растворами CaCl_2 в осадке образуются: кальцит в типичных для него формах и прозрачная оптически гомогенная анизотропная фаза. Она состоит из кальцита и даусонита и сохраняет игольчато-волокнуистый облик кристаллов даусонита (рис. 2.7), но размер иголок и анизотропия вещества резко увеличиваются. Показатель преломления N_g вдоль иголок и двупреломление соответствуют величине N_g для кальцита. Суммарная фаза является примером эпитаксиального срастания минералов с двумерным подобием. Электронная микроскопия выявляет обрастание иголок даусонита, имеющего цепочечный структурный мотив из колонок Al-октаэдров и и треугольников CO_3 кристаллом кальцита с той же ориентацией треугольников CO_3

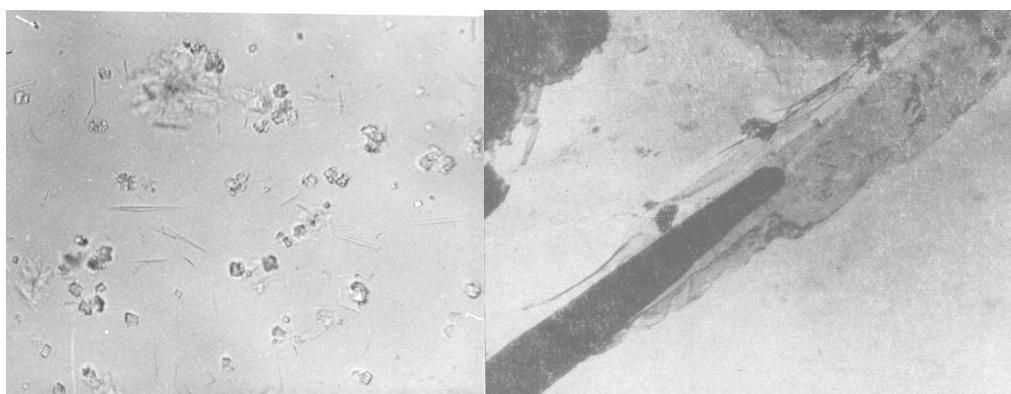


Рис. 2.7. Суммарная фаза из иголочек даусонита с оболочкой из кальцита: слева – поляризационный микроскоп, ув. 280; справа -- электронный микроскоп «Tesla» (черное – даусонит, светлое – кальцит), ув. 11250.

В системе $\text{Li}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 25-150° С наблюдаются метастабильные кристаллические новообразования, которые состоят из двух или более

различных фаз, но воспринимаются в оптическом поляризационном микроскопе как одна оптически гомогенная фаза (табл. 2.5).

Продолжительность существования суммарной фазы в системе уменьшается с повышением температуры. Суммарные фазы исследуемой системы включают два или три фазовых компонента (табл. 2.5) и приурочены к зонам контакта их полей кристаллизации. Примесный компонент в составе суммарной фазы обычно составляет 5-15%. Размер его частиц, как видно из таблицы, на один или несколько порядков меньше размера частиц основного компонента суммарной фазы. Как правило, он не превышает 0,5 нм. Величина N_s является аддитивной относительно показателей преломления фаз, входящих в состав суммарной фазы. В ряде случаев оказалось возможным раздельное определение значений n_o и n_e суммарной фазы. При температурах до 100° С в области концентраций менее 0,5 масс. % оксида лития в течение 3-14 суток существует суммарная фаза гидраргиллита и ГДАЛ. Она появляется в осадках системы уже через 10 час от начала процесса кристаллизации исходной реакционной смеси и испытывает морфологические изменения.

Таблица 2.5.

Условия образования, состав и характеристики метастабильных суммарных твердых фаз в системе $Li_2O-Al_2O_3-H_2O$

№ п/п	Условия образования суммарной фазы			Компоненты суммарной фазы				N_s суммарной фазы
	T, °C	Li_2O в жидкой фазе, %	τ^* , сутки	Название	%	Размер частиц, нм	N_{cp} компонентов	
1	25-75	0.03-0,11	10-14	ГТ+ ГДАЛ	95	10-20	1,57; 1,54	1,55
2	100	0,07	3	ГТ+ ГДАЛ	5	0,01	1,57; 1,54	1,55
4	25-75	0,07-0,50	10-14	ГТ+ГДАЛ	5	0,1-0,5	1,57; n_o	$n_o = 1,55$,
5	100	0,07-0,18	3	ГТ+ГДАЛ	95	1-5	=1,54 $n_e = 1,55$	$n_e = 1,56$
6	25	7,04	90	ГДАЛ+фаза X	90	15-40	$n_o = 1,54$ $n_e = 1,55$	$n_e = 1,54$; $n_o = 1,53$
7	75	5,24-7,58	14	ГДАЛ+фаза X	10	0,01	1,52-1,53	$n_e = 1,54$; $n_o = 1,5$
8	100	2,36-3,19	3	ГДАЛ+фаза X+ГМАЛ	50 40 10	24-40 0,01- 0,10 0.1-0,5	1,54 1,52-1,53 1,60	1,54-1,55 1,54-1,55 1,54-1,55
9	150	1,33	2	ГДАЛ+фаза X+ГМАЛ	30 30 40	1-2 0,1-0,5 0,1-1,0	1,57 1,52-1,53 1,60	1,54-1,55 1,54-1,55 1,54-1,55
10	100	3,19-5,81	3	ГМАЛ+ фаза X	95	1,0-1,5	1,60	1,58-1,59
11	150	1,93-6,5	2	ГМАЛ+ фаза X	5	0,05-0.1	1,52-1,53	1,58-1,59

Примечание: *В четвертой колонке отражена продолжительность τ , сутки существования суммарной фазы данного состава. Обозначения: ГТ – гидраргиллит, ГДАЛ – гидродиалюминат лития; ГМАЛ – гидромонаоалюминат лития, фаза X – состав неизвестен.

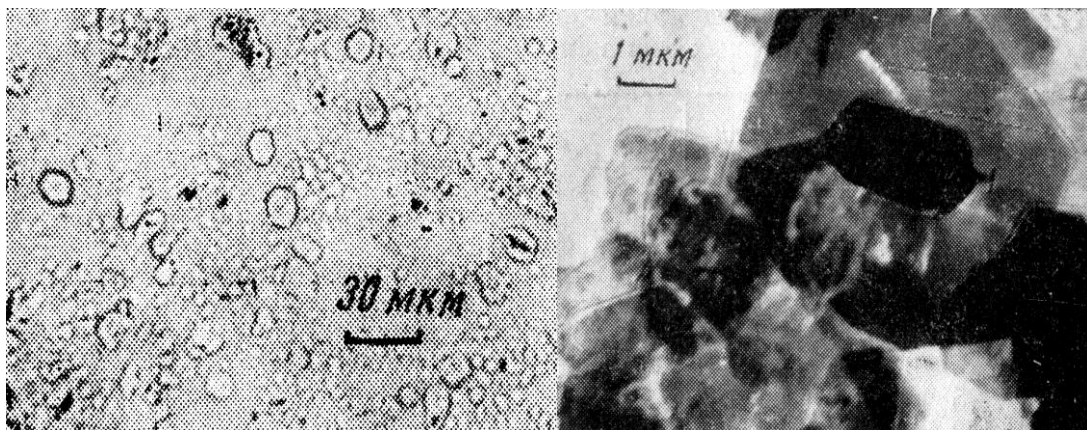


Рис. 2.8. Оптически гомогенная суммарная фаза гидраргиллита (ГТ) и ГДАЛ под микроскопом «ПОЛАМ», ув.280 (слева), под электронным микроскопом (справа, ув.8300).

При $\tau = 10$ час суммарная фаза содержит 95% гидраргиллита (ГТ) и имеет форму характерных для него шестиугольных пластинок (рис. 2.8 слева). Двухфазность этих пластинок видна на электронной микрофотографии этого образца (рис. 2.8 справа). В центре шестиугольной пластины ГДАЛ находится фаза ГТ (темный участок). Фазы срастаются в плоскости (001). Суммарная фаза ГТ+ГДАЛ обнаруживает рост N_s от 1.555 до 1.560 при увеличении количества Al в составе фазы. Рентгенометрически фиксируются гидраргиллит ($N_{sp} = 1.570$) и гидродиалюминат лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7-13\text{H}_2\text{O}$ (ГДАЛ, $N_{sp} = 1.550$).

После 3-14 суток описанная суммарная фаза исчезает; в осадках системы четко фиксируются индивидуальные фазы ГТ и ГДАЛ со специфичными для них кристалло-оптическими характеристиками, при этом размер частиц ГДАЛ возрастает в сотни раз — от 0,01 до 1-5 нм.

Как видно из рис. 2.8, ядро ГТ внутри шестиугольной пластинки суммарной фазы также имеет ограниченную шестиугольную форму, что, по нашему мнению, является следствием закономерного эпитаксиального срастания элементов слоистых структур гидраргиллита и ГДАЛ, подобно такому срастанию слоистых структур слюд, для которых характерно геометрическое подобие трехмерных сеток, сложенных одинаковыми координационными полиэдрами. Из факта существования ориентированных срастаний в плоскости (001) вытекает предположение о наличии в обеих структурах одинаковых слоев из $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ -октаэдров при общем типе плотнейшей гексагональной упаковки атомов кислорода.

При температурах 75-150°C зафиксирована фаза неустановленной природы — фаза X, которая образует суммарную фазу с соединением ГДАЛ (табл. 2.5). При 100 и 150° C ее образование предшествует кристаллизации фазы гидромоноалюмината лития (ГМАЛ) — $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (0,5-0,6)\text{H}_2\text{O}$. В оптическом микроскопе эта суммарная фаза выглядит как скопление гексагональных пластинчатых кристаллов, типичных для ГДАЛ, сросшихся параллельно с образованием спаек из дисперсной фазы (рис. 2.9).

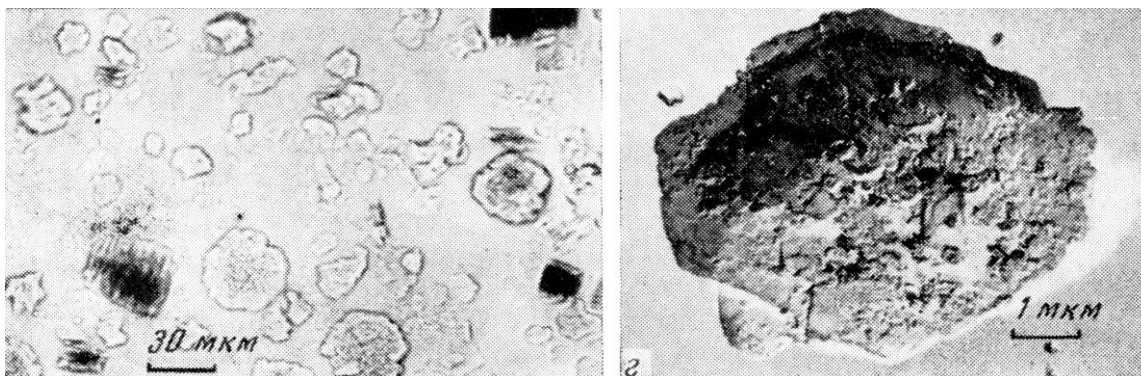


Рис. 2.9. Суммарная фаза ГДАЛ и фазы X в оптическом микроскопе (слева, ув. 280), в электронном микроскопе (справа, ув. 8300)

Электронный микроскоп визуализирует дисперсную фазу X с размерами частиц порядка нескольких сотен ангстрем, которые образуют точечные включения на поверхности шестиугольных пластин ГДАЛ, сложенных в пакет (рис. 2.9). Наблюдаемое срастание кристаллов ГДАЛ и фазы X является ориентированным и по характеру относительного расположения частиц фазовых компонентов сростка близко к эндотаксическим срастаниям, возникающим при одновременной кристаллизации фаз в процессах роста кристаллов.

Образование пакетов из пластин ГДАЛ с прослойками фазы X между ними свидетельствует о наличии элементов структурного сходства между фазой X и ГДАЛ: двумерном или трехмерном подобии отдельных слоев структуры, расположенных в плоскостях, параллельных грани (001). Возможно, слоистым характером структуры фазы X объясняется то обстоятельство, что она, в отличие от ГМАЛ, легко подвергается разложению в этаноле с выделением части окиси лития в раствор без изменения морфологии частиц (пакеты пластин сохраняются).

На другой электронной микрофотографии (рис.2.10) видно образование игольчатых кристаллов ГМАЛ размером около 1000 ангстрем на фоне основной массы препарата, представленной суммарной фазой, состоящей из ГДАЛ и фазы X. При этом игольчатые кристаллы ГМАЛ расположены не хаотически, а под углами 60 и 120° относительно друг друга и параллельно сторонам шестиугольной пластины ГДАЛ. В оптическом микроскопе эти ориентированные сростки трех фазовых компонентов (ГДАЛ, фаза X, ГМАЛ) ведут себя как суммарная фаза (обр. 8,9, табл. 2.5) с показателями преломления, близкими ГДАЛ.

Поскольку структуры ГДАЛ и фазы X (по нашим данным) являются слоистыми, а структура ГМАЛ — цепочечноподобной [51], образование ориентированного сростка кристаллов ГДАЛ и ГМАЛ возможно в результате одномерного подобия структур. Последнее состоит в совпадении позиций атомов кислорода в атомных рядах, расположенных в элементарной ячейке под углами 60 и 120° к плоскостям их плотнейшей гексагональной упаковки: плоскости (001) для ГДАЛ и плоскости (100) для ГМАЛ.

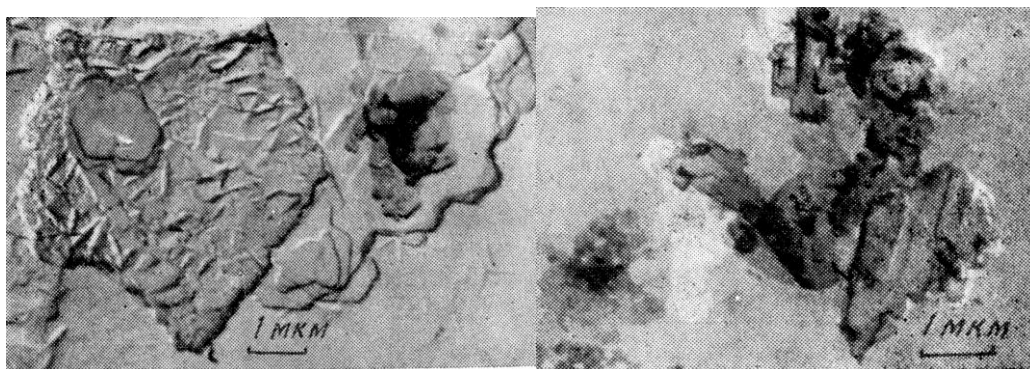


Рис.2.10. На суммарной фазе ГДАЛ+ фаза X нарастают иголки ГМАЛ (слева); Суммарная фаза ГМАЛ (ограниченные кристаллы) и фазы X (дисперсная налипшая фаза, снимок справа) в электронном микроскопе «Tesla», ув. 8300.

Суммарная фаза, состоящая из ГМАЛ и фазы X, в оптическом микроскопе проявляется в виде столбчатых кристаллов ГМАЛ, которые имеют меньшее значение $N_{ср}$, чем чистые кристаллы ГМАЛ (рис.2.10 справа). На электронной микрофотографии суммарной фазы видно, что кристаллы ГМАЛ имеют хорошо выраженную призматическую огранку и покрыты почти точечными кристаллами фазы X. Четкого одномерного подобия не проявляется.

Сделан вывод, что в составе суммарной фазы отдельные компоненты могут существовать в метастабильном состоянии при температурах, лежащих вне температурного интервала их термодинамической стабильности [105]. Так, в состав трехкомпонентной суммарной фазы (обр. 9 в табл. 2.5), устойчивой при 150° С в течение 2 суток, входит ГТ, термодинамически нестабильный при этой температуре. На рис. 2.11 видны кристаллы компонентов этой суммарной фазы с искаженной морфологией: удлинённые зародыши ГМАЛ или их скопления (темное), расположенные по периферии псевдогексагональных таблиц ГТ (серое), в прослойках между которыми находится фаза X (светлое). Иногда пакеты пластин гидраргиллита в сростках с фазой X и окаймляющими иголками ГМАЛ образуют своеобразную морфологию в виде «розы».

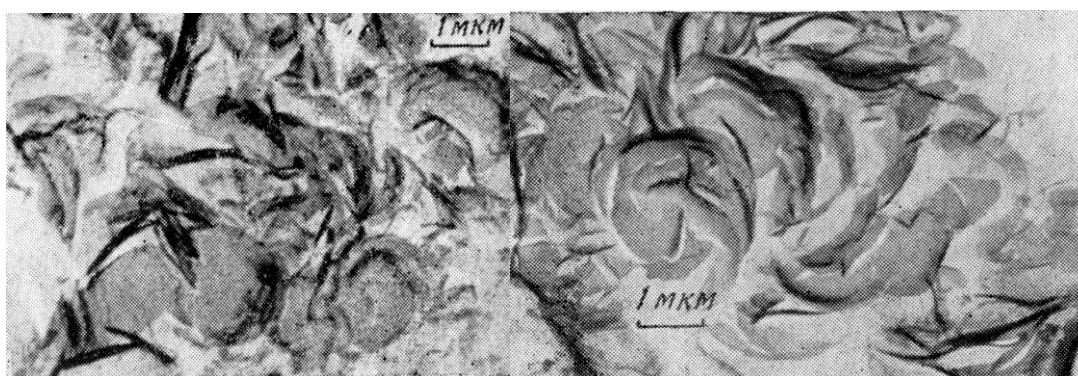


Рис. 2.11. Трехкомпонентные суммарные фазы: слева -- ГТ+ГМАЛ+фаза X ; справа – та же трехкомпонентная фаза в виде «розы». Электронный микроскоп «Tesla», ув. 8300.

Известно [83], что $KЧ=6$ в слоях структуры ГТ, а в цепях ГМАЛ — тетраэдр $[AlO_4]$ [51]. Если допустить, что координационное число атомов Al по кислороду в структуре фазы X имеет оба значения (4 и 6), то соблюдается условие одномерного подобия структур всех трех фаз, составляющих описываемую суммарную фазу. Подобные примеры эпитаксиальных срастаний фаз с одномерным структурным подобием известны для природных минералов [154].

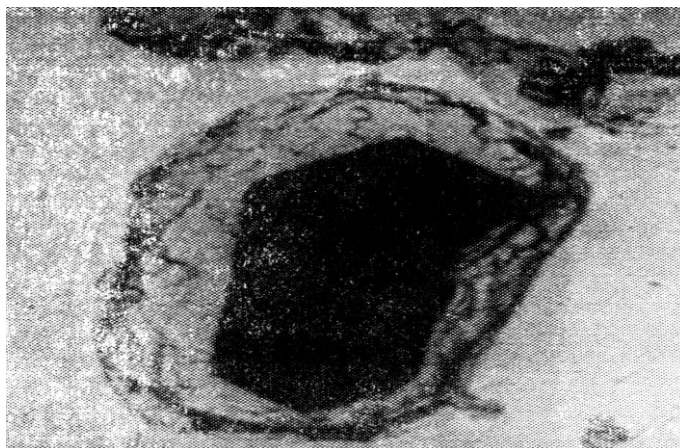


Рис. 2.12. Суммарная фаза гидраргиллита (темное) и ГДАЛ (светлое) в электронном микроскопе «Tesla», ув. 11250.

В системе $Li_2O - CaO - Al_2O_3 - H_2O$ [20] при 50° также образуется оптически гомогенная фаза, состоящая из ГДАЛ и гидраргиллита (рис. 2.12). Она присутствует в двух морфологических разновидностях. Это либо волокнистые слабоанизотропные агрегаты, как у ГДАЛ, но с более высокими значениями N_g и N_p , либо прозрачные зерна размером до 20 нм с габитусом кристаллов гидраргиллита, но с более низкими значениями обоих показателей преломления и двупреломления (рис. 2.12).

В той же системе [20] найдены две суммарные фазы, морфология которых зависит от количества каждой фазы (рис. 2.13).

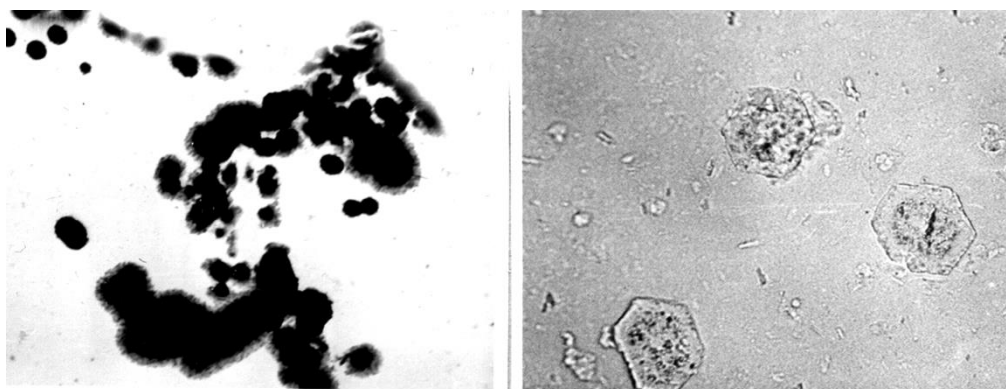


Рис. 2.13. Суммарные фазы : слева – изометричные зерна C_3AN_6 , обрастающий иголочками C_4AN_{13} (электронный микроскоп, ув. 8300); справа – пластины C_4AN_{13} содержащие внутри фазу C_3AN_6 (поляризационный микроскоп, ув. 580)

Первая фаза образует кубические изотропные кристаллы ($N=1,604$), близкие морфологии трехкальцевого гидроалюмината состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6), обрастающие очень мелкими иголочками $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{13}), что показано на рис.2.13.

Вторая фаза с большим количеством C_4AH_{13} наблюдается в виде гексагональных пластин, обладающих анизотропией, однако показатели преломления этой фазы выше, чем для чистого соединения C_4AH_{13} ($N_o=1,539$, $N_e=1,524$), что показано на рис. 2.13 (справа). По-видимому, эти два соединения обладают близким строением отдельных атомных сеток. Кроме того, при изучении этой же системы найдены образования типа «слоеного пирога» (подобные срастаниям ГДАЛ и фазы X): четырехкальцевого гидроалюмината состава C_4AH_{13} и портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, имеющих слоистую структуру (рис. 2.14).

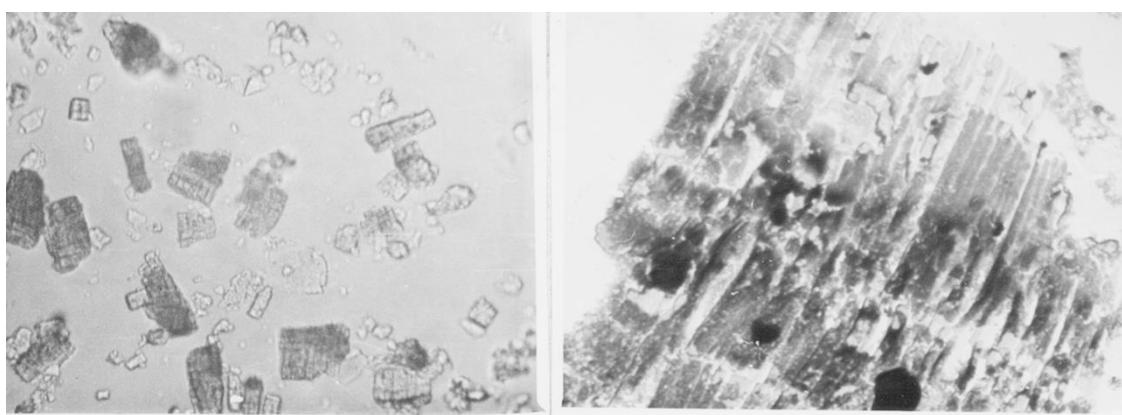


Рис. 2.14. Тонкопараллельные срастания C_4AH_{13} и портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$: слева в поляризационном микроскопе, ув. 280; справа в электронном микроскопе, ув.8300

Найдена также суммарная фаза ГДАЛ и C_4AH_{13} , обладающих слоистыми структурами и образующими параллельные срастания, подобно срастаниям ГДАЛ и фазы X.

Эти срастания эпитаксиального типа характеризуют процесс последовательной кристаллизации компонентов. Один из компонентов с большей скоростью роста кристаллов, кристаллизуется первым. Второй компонент с меньшей скоростью роста повышает свою симметрию путем кристаллизации вокруг зерен первого компонента, разрастаясь в плоскости сетки с идентичной упаковкой анионов.

В этой же системе обнаружена оптически гомогенная фаза, в состав которой входят ГДАЛ и гидроалюминат кальция $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Она характеризуется волокнистым строением, свойственным $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Показатель N_g близок к такому для ГДАЛ, а двулреломление достигает 0,020, как у гидроалюмината кальция. Из вышеприведенных данных следует, что наиболее вероятной причиной образования метастабильных суммарных фаз в гидротермальных системах является наличие близких элементов в структурах. Продолжительность существования суммарной фазы определяется не только температурой, но и подобием структур, а также способностью мелкодисперсного компонента к кристаллизации.

Из наблюдений следует, что существование суммарных фаз с эффектом оптической смесимости является распространенным явлением на стадии первичной кристаллизации продукта при твердофазных и гидротермальных процессах.

Главным фактором, определяющим появление эффекта, может быть названа малая степень окристаллизованности продукта, зависящая от температуры, времени взаимодействия и свойств соединений. Поэтому среди фракции продукта 1-5 мкм на стадии I следует ожидать существования суммарных фаз для всех соединений независимо от степени близости их структур.

На стадии II собирательной кристаллизации главным фактором является наличие близких элементов в структурах совместно или последовательно кристаллизующихся веществ. Обнаружение суммарных фаз с эффектом оптической смесимости на стадии II свидетельствует о возможном присутствии закономерных микросрастаний. Последнее является признаком близости элементов структур у соединений, Метод электронной микроскопии позволяет провести визуализацию компонентов суммарной фазы и проверить закономерность срастания.

Таким образом, изучение эффекта оптической смесимости показало, что суммарные фазы обнаруживаются при любом виде синтеза, даже механическом растирании. По морфологии срастаний можно делать выводы об элементах структуры срастающихся компонентов. Присутствие незакономерных срастаний укажет на отсутствие даже одномерного подобия в структурах исходных веществ и продукта.

Образование оптически гомогенной смеси в процессе совместной или последовательной кристаллизации веществ из растворов, по-видимому, зависит только от близости структур компонентов. Поэтому обнаружение такой смеси при микроскопическом анализе может явиться основанием для предварительной оценки принадлежности химического соединения к определенному структурному типу в том случае, когда структура одного из компонентов оптически гомогенной смеси известна.

Наиболее вероятной причиной образования в гидротермальном процессе метастабильных суммарных фаз в форме ориентированных сростков двух-трех фаз является наличие одно- или двумерного подобия структур, идентичной или подобной плоскости плотнейшей упаковки анионов.

Срастания с одномерным подобием, например наросты иголок на плоскостях слоистости [4], свидетельствуют об одном типе плотнейшей упаковки анионов при различии в главном структурном мотиве. При этом координационные числа катионов второстепенного мотива могут быть идентичны, как, например, для эвтектоидных срастаний

Явление двумерного подобия выражается в параллельном срастании слоистых главных мотивов, обладающих близким типом плотнейшей упаковки, архитектурного рисунка мотивов и одинаковой координацией катионов главного мотива. Для этого случая характерна длительно существующая ориентированная псевдоморфоза.

Трехмерное подобие структур определяется сходством не только в главном, но и во второстепенном мотивах, одинаковой координацией катионов, что морфологически выражается решетчатым рисунком продуктов распада твердых растворов или полной структурной псевдоморфозой.

Глава 3. МЕТОДЫ И ПРИЕМЫ СТРУКТУРНОЙ РЕФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ

Применение метода структурной рефрактометрии можно расширить, используя графические построения и рефрактометрические расчеты для выявления характеристик атомной структуры порошкообразного соединения.

3.1. РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ

Для дисперсных веществ существенную информацию можно извлечь из величины среднего показателя преломления $N_{ср}$, плотности и молярной рефракции, целенаправленно изучая их изменения при колебаниях химического состава. На основе оптических и кристаллографических справочников исследованы 12 серий кислородных соединений типа A_nBX_p , в которых А – щелочные и щелочноземельные металлы: молибдаты и вольфраматы ABO_4 , метасиликаты $ASiO_3$, ортосиликаты A_2SiO_4 , перхлораты $AClO_4$, фосфаты $A_5(PO_4)_3Cl$, сульфаты ASO_4 и квасцы, нитраты ANO_3 , карбонаты ASO_3 , алюминаты $AAIO_2$. Примеры диаграмм имеются в справочниках, например, для полевых шпатов. При сохранении структурного типа значения $N_{ср}$, плотности d и рефракции $R_{экс}$ в серии изменяются прямолинейно в зависимости от удельного веса металлов. Пример изменения плотности в ряде серий приведен на рис. 3.1.

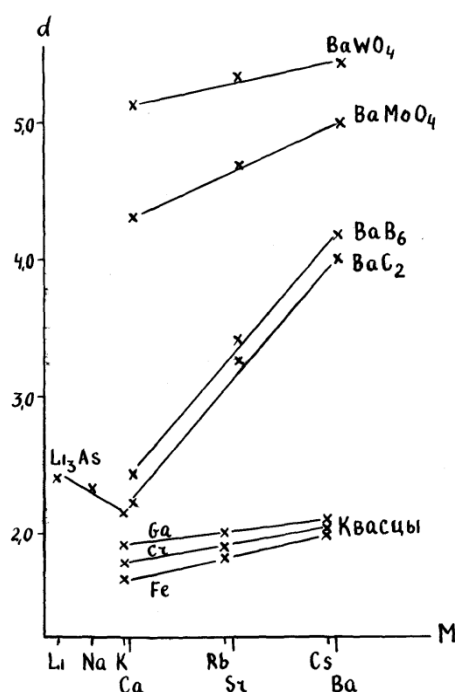


Рис. 3.1. Прямолинейное изменение плотности соединений при сохранении структурного типа и наличие излома при смене структурного типа.

При изучении дисперсного соединения в первую очередь необходимо построить такие графики, отражающие изменения показателя преломления, плотности и рефракции при вариации химического состава. Ниже будут показаны типы диаграмм.

Автором в течение ряда лет проводились теоретические исследования [130-146]. На основе этих исследований выявились определенные закономерности, показывающие зависимость показателей преломления синтетических минералов от изменения химического состава. Так, в работе [137] показано, что замещение натрия серебром в структуре даусонита (гидроалюмокарбоната натрия) сопровождается пропорциональным повышением показателя преломления (рис. 3.2). Атомы натрия и серебра имеют близкие ионные радиусы. Следовательно, при изовалентном изоморфизме и близком объеме ионов показатель преломления твердого раствора изменяется прямо пропорционально даже в случае различных химических свойств ионов. Построение такого графика прямолинейной зависимости будет служить указанием на сохранение структуры исходного вещества неизменной.

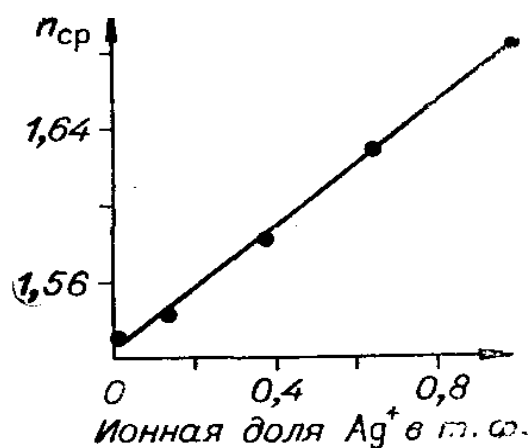


Рис. 3.2. Изменение среднего показателя преломления даусонита при замещении атомов натрия серебром.

Гетеровалентные изоморфные замещения ионов в структурах кислородных соединений и силикатов широко известны. В этом случае наблюдаются незначительные отклонения (почти незаметные) от прямолинейной зависимости, если ионные радиусы и поляризуемости близки, например, для атомов натрия и кальция [32] в структуре плагиоклазов.

В процессе высокотемпературного твердофазного синтеза алюмосиликатных минералов (или исследовании силикатов при нагревании) часто образуются твердые растворы. Оптическая микроскопия помогает их идентифицировать по изменению показателя преломления. Так, при твердофазном синтезе трехлитиевого алюмосиликата $3Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [5, 130] промежуточной фазой является твердый раствор силиката лития $Li_2O \cdot SiO_2$ в алюминате лития $Li_2O \cdot Al_2O_3$, что сопровождается уменьшением показателей преломления алюмината лития при замещении алюминия на кремний (также с компенсацией валентности литием). В системе $Li_2O - MgO - Al_2O_3$ при $1200^\circ C$ в

спеке обнаружен твердый раствор на основе периклаза, где 2Mg^{2+} замещаются атомами $\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$ [72].

Используя диаграммы из оптических справочников [32, 36, 39, 63, 152,], можно решить обратную задачу – определение состава фазы твердого раствора по значению показателя преломления. Последнее применено в работе [71], где определен состав двух фаз твердого раствора, промежуточного между составомgrossуляра и андрадита (группа граната).

Автором изучены твердые растворы на основе структуры гидросиликата галлия [134]. Замещение кремния галлием в твердом растворе с компенсацией валентности литием не приводит к пропорциональному росту показателя преломления, фиксируется кривая (рис. 3.3). По-видимому, причиной является разная валентность. В то же время атом галлия обладает большей массой и поляризуемостью, поэтому увеличение плотности и показателя преломления идет почти симбатно.

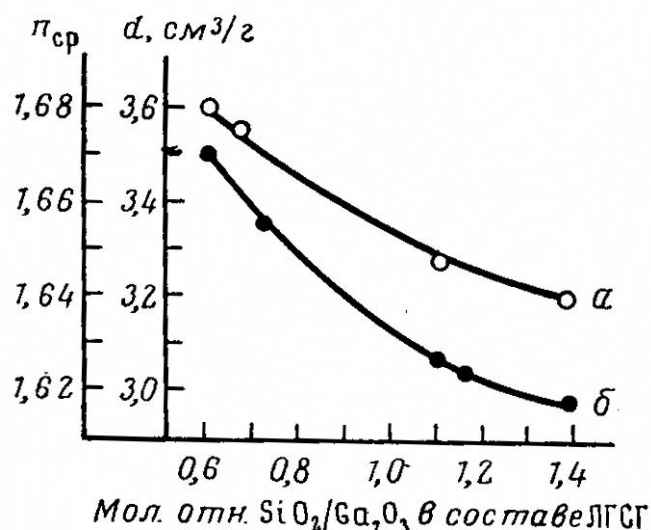


Рис. 3.3. Зависимость плотности (а) показателя преломления (б) фазы переменного состава $(0,1-0,3)\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot (0,6-1,4)\text{SiO}_2 \cdot (1,3-1,9)\text{H}_2\text{O}$ от величины мольного отношения $\text{SiO}_2 / \text{Ga}_2\text{O}_3$.

Таким образом, построение диаграмм связи показателя преломления и плотности с составом для твердых растворов можно использовать для анализа твердых растворов. Сохранение прямолинейной зависимости в этом случае будет указывать на сохранение исходной структуры. Если идет замена на катион другой валентности однозначного вывода сделать нельзя. Однако в этом случае может помочь построение диаграммы плотности. Симбатное положение кривых плотности и показателя преломления указывает на сохранение исходной структуры.

Автором проанализированы диаграммы, на оси ординат которых помещена шкала физического свойства, а по оси абсцисс показан молекулярный вес соединения (рис. 3.4-3.11). Ошибка эксперимента для величин $N_{\text{ср}}$ от $\pm 0,0005$ до $\pm 0,003$, для плотности от $\pm 0,005$ до $\pm 0,02$ и молярной рефракции от $\pm 0,1$ до $\pm 0,3$ согласуется с размером значков, обозначающих точки.

На рис. 3.4 показано изменение показателя преломления, плотности и молярной рефракции соединений при замене щелочного металла в сериях карбонатов и метасиликатов с морфотропным переходом от соединений магния к кальцию.

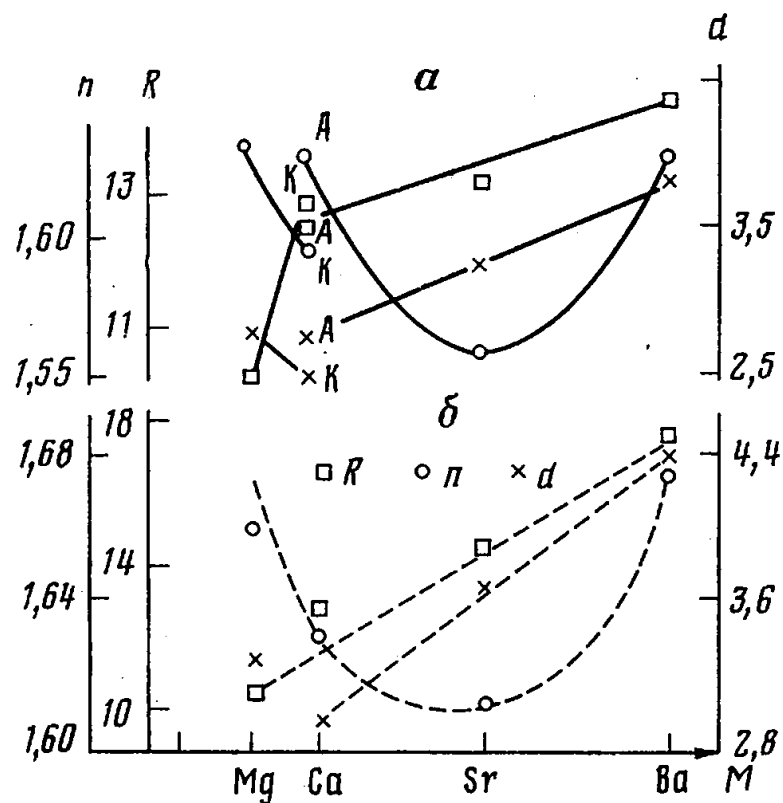


Рис. 3.4. Изменение n , d и $R_{\text{эк}}$ для серий карбонатов MeCO_3 (а) и метасиликатов MeSiO_3 (б) щелочноземельных металлов; (К – кальцит (КЧ=6), А – арагонит (КЧ=9, как и для других карбонатов; для метасиликатов КЧ=6).

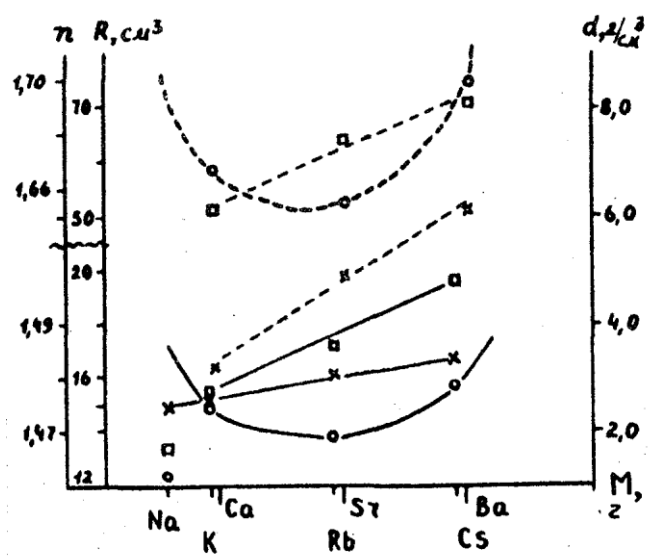


Рис. 3.5. Графики изменения плотности (x), среднего показателя преломления (o) и молярной рефракции (□) для серии низкотемпературных модификаций перхлоратов щелочных металлов: $\text{Na}^8[\text{ClO}_4]$, $\text{K}^{12}[\text{ClO}_4]$, $\text{Rb}^{12}[\text{ClO}_4]$, $\text{Cs}^{12}[\text{ClO}_4]$ (сплошная линия) и фосфатов: $\text{Ca}^9_5[(\text{PO}_4)_3]\text{Cl}$, $\text{Sr}^9_5[(\text{PO}_4)_3]\text{Cl}$, $\text{Ba}^9_5[(\text{PO}_4)_3]\text{Cl}$ (пунктир).

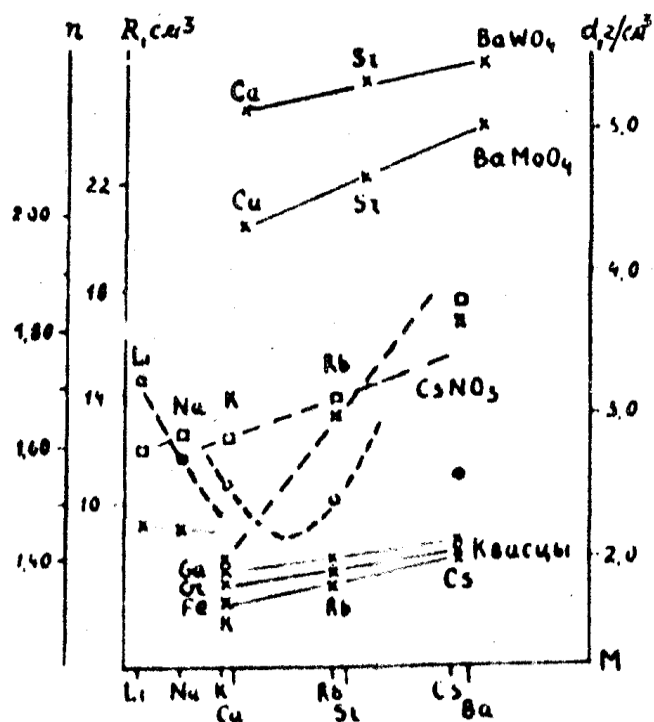


Рис. 3.6. Графики изменения плотности (x), среднего показателя преломления (o) и молярной рефракции (□) для серий нитратов $\text{Li}^6[\text{NO}_3]$, $\text{Na}^6[\text{NO}_3]$, $\text{K}^9[\text{NO}_3]$, $\text{Rb}^9[\text{NO}_3]$, $\text{Cs}^6[\text{NO}_3]$, вольфраматов $\text{Me}^8[\text{WO}_4]$, молибдатов $\text{Me}^8[\text{MoO}_4]$, Ga-, Cr-, Fe-квасцов.

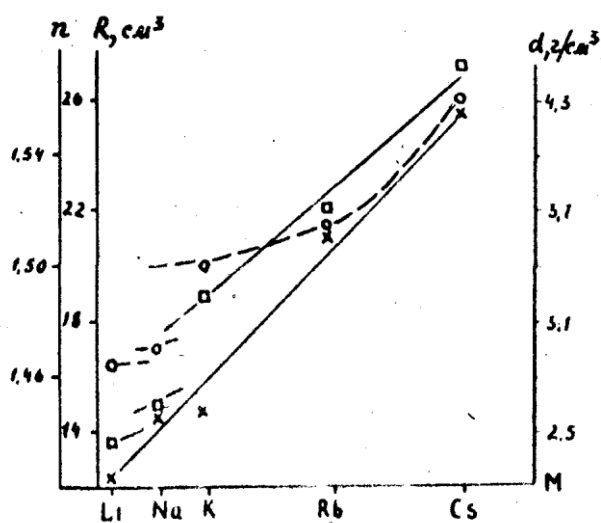


Рис. 3.7. Графики изменения плотности (x), среднего показателя преломления (o) и молярной рефракции (□) для серии сульфатов: $\text{Li}_2^4[\text{SO}_4]$, $\text{Na}_2^6[\text{SO}_4]$, $\text{K}_{10}^{10}[\text{SO}_4]$, $\text{Rb}_{10}^{10}[\text{SO}_4]$, $\text{Cs}_{10}^{10}[\text{SO}_4]$.

По графикам видно, что плотность и рефракция увеличиваются прямолинейно с увеличением массы катиона, а показатель преломления описывает сложную кривую, поскольку на его величину влияет как степень компактности структуры, так и в большей степени поляризуемость атомов. Изменение структуры фиксируется изломами на прямых плотности и рефракции, скачком на кривой показателя преломления.

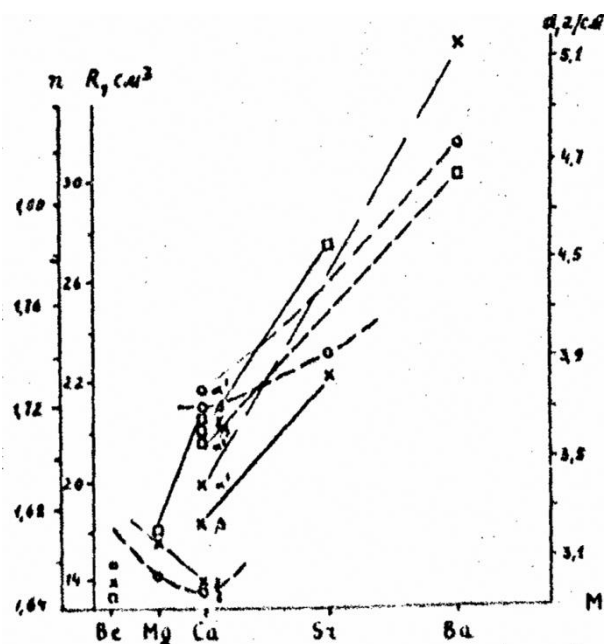


Рис.3.8. Графики изменения плотности (x), среднего показателя преломления (o) и молярной рефракции (□) для серии ортосиликатов: $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$, $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$, $\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$, $\gamma\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$, $\text{Sr}_2[\text{SiO}_4]$, $\text{Ba}_{6,9,12}[\text{SiO}_4]$.

Таким образом, на всех рисунках прослеживается одна и та же закономерность — рефракция и плотность меняются прямолинейно в изоструктурных сериях, а величина среднего показателя преломления изменяется по кривой линии, которая интерпретируется как кривая параболического типа (фосфаты, перхлораты, карбонаты, метасиликаты). На диаграммах видно, что нарушения прямолинейной или параболической зависимости возникают при изменениях структуры — морфотропных переходах разного типа. [1, 32, 83, 155]. Известна классификация морфотропных переходов по аналогии с полиморфными переходами (по М. Бюргеру [173]). Автором в нее внесены небольшие изменения в соответствии с изменениями в структурах — выделен тип II. Ниже приводится эта классификация.

I. При наиболее реконструктивном переходе I происходит изменение типа главного мотива и координационного числа катионов в нем. Такие переходы характерны для полиморфных модификаций бинарных соединений, которые хорошо известны и приведены в справочниках, наиболее полные данные в работе [167].

II. Необходимо выделить реконструктивный переход II с изменением типа главного мотива, но без изменения координационного числа катионов в нем; также меняется тип и координационные числа катионов второстепенного мотива. Переход II наблюдается в тройных соединениях.

III. Полу реконструктивный переход III (отмеченный М.Бюргером) сопровождается изменением типа второстепенного мотива и координационного числа катионов в нем, но главный мотив остается прежним. Часто такие переходы наблюдаются в тройных и четверных составах.

IV. При полу реконструктивном переходе IV не происходит изменений координационного числа катионов, но меняется тип главного (или второстепенного) мотивов.

V. Нереконструктивный переход V идет с изменением деталей мотивов без изменения их типов и координационного числа катионов.

Морфотропные переходы первого типа в анализируемых сериях не наблюдаются. Переходы типов II и IV с изменением типа главного структурного мотива найдены для ортосиликатов (точка Mg относительно прямой Ca – Ba), для метасиликатов (рис. 3.5; точка Be относительно прямой Mg – Ca на рис. 3.8.). Эти переходы отличаются значительным изменением плотности $> 0,3 \text{ г/см}^3$.

Переходы типа III и V с сохранением типа главного мотива или незначительным его изменением (Na – K, рис. 3.6-3.7), Ca – Sr в карбонатах (рис. 3.4; Mg – Ba в ортосиликатах, рис. 3.8) отличаются отклонением в плотности $< 0,3 \text{ г/см}^3$.

Величина рефракции в переходах типа II изменяется на 0,8, в переходах типа III – на 0,3-0,6 и может служить указанием на изменение координации катионов. Изменение рефракции при переходе типа IV $< 0,3$, при переходе V $< 0,1$.

Изменение координации катионов и переходах типа II (Be – Mg, рис. 3.8 ортосиликаты), и III (Na – K, Li – Na, Mg – Ca, рис. 3.3-3.8) вызывает резкое отклонение от параболической кривой. Это отклонение имеет положительный знак, если координационное число увеличивается, и составляет $+(0,02-0,03)$. Если же координация не меняется, а изменяется только тип структурного мотива (переходы IV-V, например, Mg – Ca в метасиликатах), отклонение незначительно 0,005-0,015.

Еще один тип графиков может быть использован для анализа структуры кислородного соединения с дисперсными частицами. Состав соединения можно представить в виде составляющих простых и сложных оксидов или силикатов. Если структуры этих соединений, средний показатель преломления и плотность известны, можно построить график, на концах которого находятся данные для составляющих оксидов (силикатов). Тогда свойства анализируемого соединения находится на прямой, соединяющей части. В случае идентичности структуры получаются прямые. Автором при анализе оптических справочников изучены 12 серий оксидов с аддитивным изменением величины $N_{ср}$, в том числе серии CaO – CaAl₂O₄ – Al₂O₃, BeO – BeAl₂O₄ – Al₂O₃, CaO – CaTiO₄ – CaTiO₃ – TiO₂ и др. Наблюдается прямолинейное изменение $N_{ср}$ только в правой или левой части зависимости вследствие различия в типах структурных мотивов, даже если значения координационного числа катиона идентичны.

Интересные примеры морфотропных переходов в силикатах и с участием фаз переменного состава есть на диаграммах Н.А.Торопова [147] (рис. 3.9 – 3.11) причем некоторые фазы являются твердыми растворами. На рис. 3.9 для алюмосиликатов бария показан морфотропный реконструктивный переход II типа с изменением главного мотива и сменой координации Ba. На верхнем графике наблюдается переход от твердого раствора на основе силиката бария Ba⁷Si⁴₃O₈ (B₂S₃) к Ba⁹Si⁴₂O₅ (BS₂), на нижнем графике виден переход от твердого раствора на основе цельзиана Ba⁹Al⁴₂Si⁴₂O₈ (BAS₂) к структуре метасиликата бария Ba⁶Si⁴O₃ (BS). Цельзиан BaAl₂Si₂O₈ имеет каркасную структуру полевых шпатов, в составе него меняется количество Al, и зависимость прямолинейна. Это соединение может быть представлено состоящим из соединения BaSi₂O₅, имеющего слоистую структуру, и BaSiO₃ цепочечной структуры. Построение диаграммы для этих соединений в зависимости от количества SiO₂ и Al₂O₃ показывает,

что морфотропный переход $BS_2 - BAS_2$ дает небольшой скачок, так как меняется только силикатный структурный мотив, а координационное число катионов Ва остается 9. Морфотропный переход $BAS_2 - BS$ приводит к резкому повышению как среднего значения $N_{ср}$, так и N_g , так как координационное число Ва равно 6. Кроме того, меняется структурный мотив на более плотный цепочечный, вдоль цепей величина N_g всегда резко повышается.

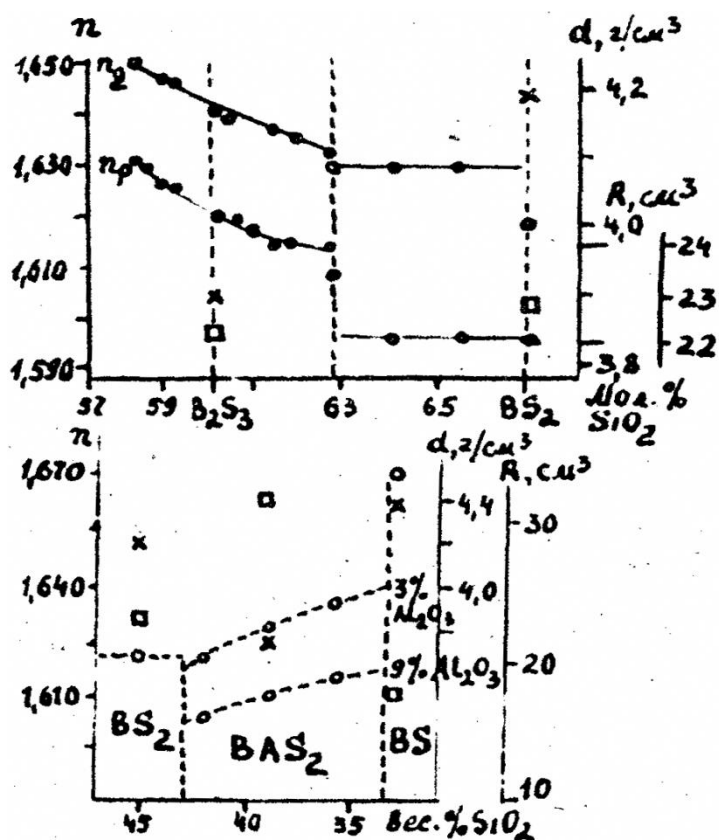


Рис. 3.9. Изменения плотности (x), среднего показателя преломления (o) и молярной рефракции (□) при морфотропных переходах от структуры $Ba_7Si_4O_8$ (B_2S_3) к структуре $Ba_9Si_4O_5$ (BS_2) – верхний график и от санборита $Ba_9Si_4O_5$ (BS_2) к цельзиану $Ba_9Al_4Si_4O_8$ (BAS_2) и метасиликату $Ba_6Si_4O_3$ (BS) – нижний график (на основе работы Н.А. Торопова [147]). Области переходов между фазами показаны вертикальными пунктирными линиями.

Зная две структуры в такой серии, можно по характеру отклонений в других точках определить типы морфотропных переходов и осуществить прогноз координационного числа в главном и второстепенном мотивах. Поэтому, изучая график состав – свойство для соединения и составляющих частей, можно прогнозировать изменение структуры.

Переходы типа III, IV и V можно увидеть на других диаграммах Н.А.Торопова (рис. 3.10–3.11). На рис. 3.10 приведены показатели преломления, плотности и рефракции твердых растворов двух составов с морфотропным переходом на границе 40-50% к соединению фторида лития и бериллия. Морфотропный переход типа III сопровождается отклонениями в показателе преломления $\Delta n = 0,02$, плотности $\Delta d = 0,3-0,4$, рефракции $\Delta R > 0,6 \text{ см}^3$.

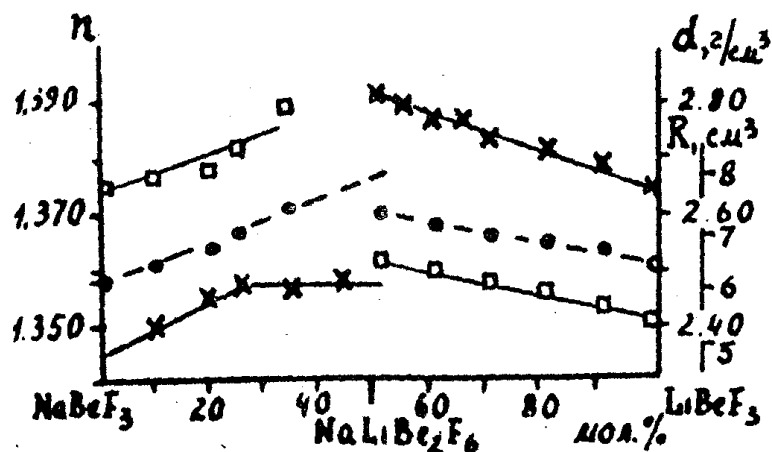


Рис. 3.10. Зависимость плотности (x), среднего показателя преломления (•) и молярной рефракции (□) от состава для системы $\text{Na}^6\text{Be}^4\text{F}_3 - \text{Na}^8\text{Li}^6\text{Be}^4_2\text{F}_6 - \text{Li}^6\text{Be}^4\text{F}_3$ (на основе работы Н.А. Торопова [147]).

Переход типа IV со сменой главного мотива, но сохранением координации всех катионов хорошо виден на рис. Н.А.Торопова 3.10 между санборнитом (BS_2) и цельзианом (BAS_2). Он сопровождается небольшими отклонениями показателя преломления, равными 0,005-0,015 и значительными изменениями в плотности $\Delta d = 0,4 \text{ г/см}^3$ и рефракции $\Delta R > 1 \text{ см}^3$.

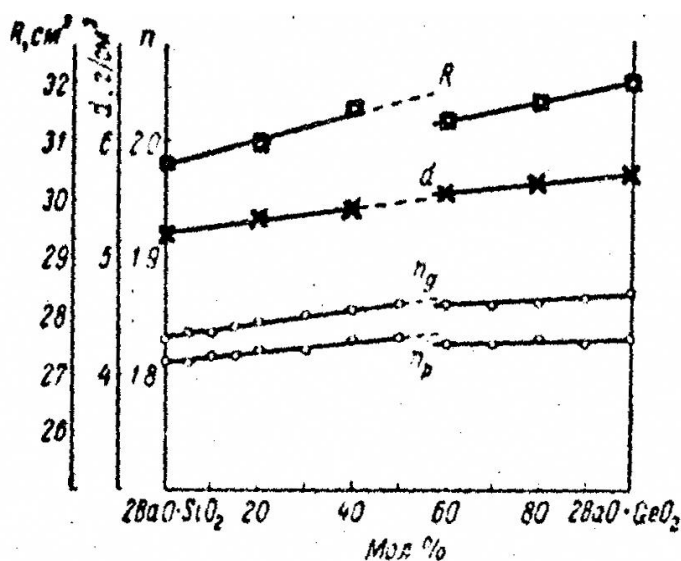


Рис.3.11. Зависимость величин плотности (x), среднего показателя преломления (•) и молярной рефракции (□) от состава твердых растворов $\text{Ba}^{9,10}_2\text{Si}^4\text{O}_4$ и $\text{Ba}^{9,10}_2\text{Ge}^4\text{O}_4$ (по Н.А. Торопову [147]).

Морфотропный переход V (типа смещения) от одной серии твердых растворов к другой (рис. 3.11) отличается малыми отклонениями всех величин – показателя преломления (Δn) на 0,005, плотности (Δd) на 0,1 и рефракции (ΔR) на $0,7 \text{ см}^3$. Изучение таких графиков, показывающих закономерное изменение состава для дисперсных продуктов, позволит установить, является ли структура изучаемого соединения подобной известному соединению или структура меняется.

Таким образом, отклонения показателя преломления, рефракции и плотности при графических построениях указывают на изменение структуры. По графику можно различить морфотропные переходы разного типа по отклонениям от прямолинейной (для рефракции и плотности) и параболической зависимости показателя преломления. Показатель преломления является наиболее чувствительной величиной, которую можно использовать для определения типа морфотропного перехода.

В исследованных сериях соединений с морфотропными переходами, произведена количественная оценка отклонений (Δ) от аддитивной зависимости N_{cp} , d и $R_{экс}$ с учетом разных типов морфотропных переходов. Границы отклонений для разных морфотропных переходов можно проверить при сопоставлении величин Δn , Δd и ΔR для известных полиморфных модификаций разного состава, данные по которым имеются в справочниках [1, 32, 83, 155, 167].

Таблица 3.1.

Отклонения показателя преломления (Δn), плотности (Δd) и рефракции (ΔR) при морфотропных переходах разного типа в полиморфных модификациях

Δ , фазы	Морфотропные переходы				
	I	II	III	IV	V
Фазы	C – C BN – BN	A – γ -Al ₂ O ₃	α' – γ -Ca ₂ SiO ₄	Рутил – анатаз	ZnS– ZnS SiC – SiC
Δn	0,1-0,4	0,06	0,06	0,08	0,01-0,003
Δd	1,2-1,3	0,5	0,2-0,3	0,3	0,03-0,01
ΔR	1,5-0,7	0,6	1,0	0,4	0,07-0,02
Фазы	α - – β - сподумен	CsJ – CsJ CsBr – CsBr CsCl – CsCl	Кианит – Силлиманит	Кеатит – кристобалит BeF ₂ – BeF ₂	α - – β - кристобалит MgSiO ₃
Δn	0,14	0,1	0,06	0,04-0,02	0,003
Δd	0,8	0,7	0,3	0,2	0,04-0,01
ΔR	1,4	1,1	1,0	0,1	0,04
	MnS – MnS	Кианит – андалузит	CaCO ₃ – CaCO ₃ BaF ₂ – Ba F ₂	Диаспор – бемит	α - – β -кварц
Δn	0,27	0,08	0,03-0,04	0,07	0,012
Δd	0,8	0,4	0,3-0,4	0,2-0,3	0,01
ΔR	2,1	1,4	0,3	0,5	0,03
Фазы	Кварц – стишовит	NaAlSiO ₄ куб. – гекс	Андалузит – сил- лиманит	CaSiO ₃ – CaSiO ₃	Калиофилит – кальсилит
Δn	0,2-0,3	0,02-0,06	0,03	0,01	0,007
Δd	1,4-2,0	0,1-0,3	0,1	0,01	0,02
ΔR	1,1-1,1	0,1-0,5	0,8	0,06	0,12
	Пределы отклонений	Пределы отклонений	Пределы Отклонений	Пределы отклонений	Пределы отклонений
Δn	0,2-0,4	0,06-0,08	0,02-0,06	0,01-0,08	0,003-0,01
Δd	0,8-2,0	0,3-0,8	0,1-0,4	0,1- 0,3	0,01-0,1
ΔR	1,1-2,1	1,0-1,5	0,5-1,0	0,1-0,5	0,01-0,1

Результаты сравнения для 30 пар полиморфных модификаций бинарных, тройных и четверных по составу соединений приведены в таблице 3.1.

Структурные переходы I типа фиксируются четко по наибольшей величине Δn , Δd и ΔR , когда меняется тип главного мотива и координация катионов. При структурных переходах II, III, IV отклонения меньше, можно установить границы величин Δn , Δd и ΔR и сопоставить с величинами отклонений, полученных по рис. 3.4 – 3.11. Обобщенные данные приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2.

Отклонения от прямолинейной зависимости $N_{ср}$, d и $R_{экс}$ в сериях переменного состава для пяти типов морфотропных переходов

Отклонения	Морфотропные переходы				
	I	II	III	IV	V
$\Delta N_{ср}$	0,08	0,08-0,06	0,07-0,04	0,04-0,02	0,02
Δd	0,8	0,8-0,3	0,3-0,04	0,2-0,1	0,1
$\Delta R_{экс}$	1,5	1,5-1,0	1,0-0,5	0,5-0,1	0,1

Данные таблицы 3.2 можно использовать при анализе диаграмм, построенных для дисперсного нового соединения или минерала. Примеры будут показаны в главе 4.

При рефрактометрических расчетах силикатов необходимо знать рефракцию SiO_2 , которая зависит от характера полимеризации тетраэдров SiO_4 (рис. 3.12).

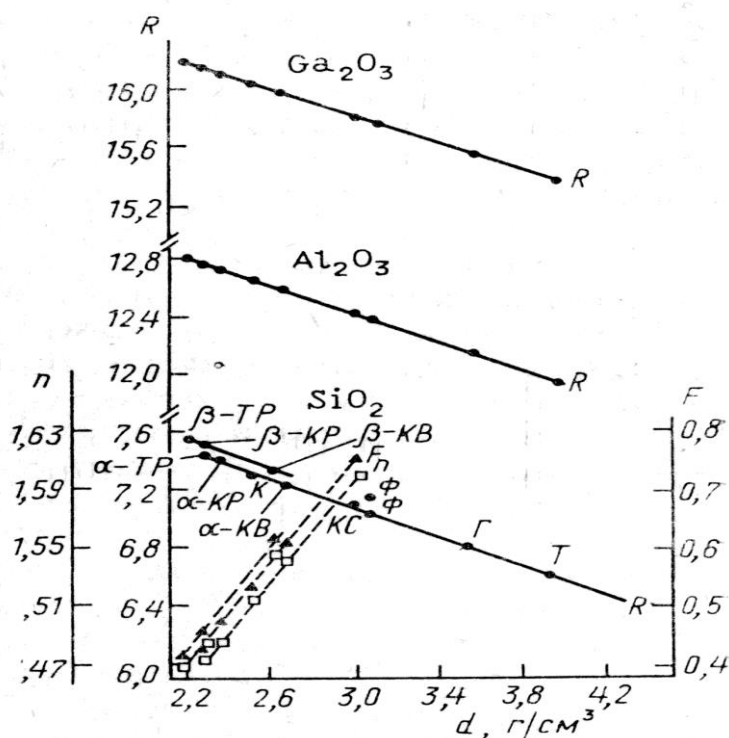


Рис.3.12. График изменения рефракции SiO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 в тетраэдрических мотивах. Обозначения: β -тр, α -тр — полиморфные модификации тридимита; β -кр, α -кр — модификации кристобалита; β -кв, α -кв — то же для кварца; к — кеатит, кс — коэсит, ф — острова, г — гофрированные слои, т — трехчленные кольца.

Значения рефракции кремнезема для разнообразных структурных мотивов из тетраэдров SiO_4 , получены аддитивным расчетом [93, 97] или по экспериментальным данным для полиморфных модификаций SiO_2 . На рис.3.12 показаны также рефракции оксидов алюминия и галлия для разных структурных мотивов, вычисленные аддитивно из рефракций алюмо- и галлосиликатов (жирные линии).

График можно использовать для прогноза кремнекислородного мотива в силикатах, когда производится аддитивный расчет рефракции нового соединения по сумме рефракций отдельных оксидов.

Наибольшие значения соответствуют рефракции SiO_2 для тетрагонального каркаса с окнами (кристобалит) и каркаса из гексагональных сеток (тридимит), меньше величины $R_{\text{экс}}$ для тетрагональной сетки из колец (кеатит), каркаса из цепей (кварц), плотного каркаса коэсита. Еще меньшие значения для островов, изолированных тетраэдров, слоев из трехчленных колец, что находится в соответствии с увеличением плотности упаковки атомов в этих мотивах. Значение рефракции кремнезема, аддитивно вычисленное из рефракции минерала геленита, точно соответствует рефракции кеатита, равной 7,28, так как у этих соединений одинаковые структурные мотивы – сетка из пятичленных колец кремнекислородных тетраэдров с окнами. Последнее показывает, что график можно использовать для проверки предположения о характере мотива кремнекислородных тетраэдров в силикатах.

Для определения рефракции молекулярной воды в гидросоединениях предлагается использовать данные ИК-спектроскопии, поскольку этот метод постоянно применяется для изучения дисперсных соединений. В работе автора [92] и статье [93] установлено, что величины рефракций $R_{\text{H}_2\text{O}}$ и положения максимумов частот валентных колебаний ОН-групп связаны корреляционной связью, поскольку определяются одним и тем же фактором – силой (энергией) водородной связи. Построена диаграмма рассеяния величин $R_{\text{H}_2\text{O}}$ относительно частот валентных колебаний ОН-групп по литературным данным [163] для цеолитов – натролита, анальцима, а также воды, льда, ряда гидроксидов – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-AlOOH}$, $\alpha\text{-AlOOH}$, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и экспериментальным данным для гидрогаллосиликатов натрия, аналогов цеолитов [87, 143]. На диаграмме (рис. 3.13) прослеживается линейная корреляционная зависимость.

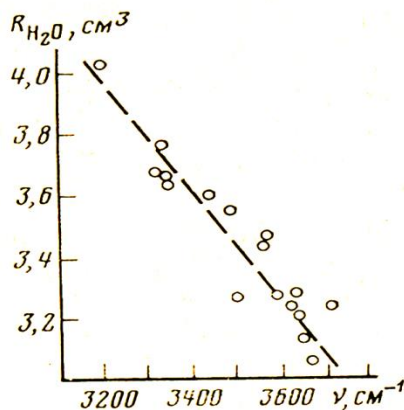


Рис. 3.13. Корреляционная связь рефракции воды и частот валентных колебаний ОН-групп в инфракрасных спектрах гидросоединений.

Влияние суммарной ошибки, возникающей при аддитивном расчете R_{H_2O} и равной $\pm 0,1 \text{ см}^3$, находится в соответствии со сдвигом частот колебаний в 200 см^{-1} , обусловленным влиянием иных факторов, кроме водородной связи, на положение частоты [163]. Зная положение частоты колебаний (ОН) для исследуемого гидросоединения (ν) и определяя R_{H_2O} по графику, полученное значение можно использовать в рефрактометрическом методе определения типа структурного мотива и координации катионов. При проявлении ряда частот в ИК-спектре валентных колебаний ОН-групп целесообразно взять усредненное значение частоты или значение каждого максимума со своим весом. Определение R_{H_2O} с ошибкой $\pm 0,1 \text{ см}^3$ при интервале значений R_{H_2O} от 3.0 до 4.0 внесет свой вклад в повышение точности рефрактометрических расчетов.

Таким образом, использование ряда вышеуказанных графиков, (построений) позволяет сравнить результаты расчетов и сделать выводы о типе структуры, главном структурном мотиве, частично о второстепенных мотивах, о координации катионов в этих мотивах. Иногда второстепенные мотивы появляются не только за счет ионных, связей при координации катионов 6 – 12, но и за счет появления связей $Me - Me$ среди катионов, образующих цепочки или кольца. Определенные предположения о присутствии таких связей можно сделать по вышеуказанным графикам $N_{ср}$ для соединений-аналогов, фаз переменного состава или оксидным сериям. Наличие металлических связей в соединении можно прогнозировать по росту значений $N_{ср}$ и $R_{экс}$. В таких оксидных сериях будет отсутствовать прямолинейная зависимость величины $N_{ср}$ в таком графике, если оксиды образованы элементами d-подгрупп. В этом случае резко увеличивается поляризуемость, поскольку меняется характер химической связи. Примером может быть серия $CaFeO_3 - CaFeSi_2O_6 - FeSiO_3$, когда тип мотива и координационное число катионов идентичны. Появление в соединении $FeSiO_3$ дополнительных связей между атомами Fe приводит к резкому увеличению $N_{ср}$ и отклонению от прямолинейной зависимости. Дополнительные связи между катионами подтверждаются при анализе мессбауэровских спектров, когда фиксируется уширение линий вследствие обменных взаимодействий [4, 167]. Кроме того, может возникать изменение оптической ориентировки N_g и N_p , что также указывает на присутствие дополнительных связей. Появление дополнительных связей для соединений с элементами d-подгрупп можно анализировать, используя другие приемы, что будет показано ниже.

3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПОВ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ПО ДИАГРАММАМ

Согласно формуле Лорентц—Лоренца [33]:

$$n^2 - 1/n^2 + 2 = 4/3\pi N \alpha \quad (3.1)$$

величина N отражает число частиц в единице объема вещества, что определяется расположением атомов в структуре. Поскольку значение N вычисляется как

$$N = N_A d / M \quad (3.2),$$

где N_A – число Авогадро, то коэффициент компактности (плотности) структуры может быть определен по формуле, учитывающей радиусы атомов (r_i) :

$$F=2,52 \, d\Sigma r_i^3/M \quad (3.3)$$

Тогда формула Лорентц—Лоренца преобразуется:

$$n^2-1/n^2+2=F \sum \alpha_i 10^{24}/\sum r_i^3 \quad (3.4).$$

Если обозначить

$$\Sigma \alpha_i 10^{24} / \Sigma r_i^3 = \varphi \quad (3.5),$$

то эта величина будет характеризовать долю объема внешних электронных оболочек, осуществляющих химическую связь (степень деформации электронного облака). D.M. Sherman [215] назвал ее «плотностью поляризуемости». Следовательно, показатель преломления зависит как от плотности упаковки атомов, так и плотности поляризуемости -- степени деформации валентных электронных оболочек:

$$n^2-1/n^2+2=F \varphi \quad (3.6)$$

Величина F отражает влияние структуры – степени плотности решетки и заполнения пространства, а величина φ – влияние химического состава и типа химических связей.

Проверена линейность связей между значением Ncp^2-1/Ncp^2+2 и величиной φ при условии $F = \text{const}$, а также линейность изменения F при условии $\varphi = \text{const}$. Для проверки использованы 80 кубических кристаллов и 80 кристаллов средних и ромбических сингоний, представляющих 14 классов химических соединений. Значения F рассчитывались по промежуточным значениям радиусов атомов по мере их ионизации [8, 167] и формуле (3.3), учитывающей экспериментальное значение плотности.

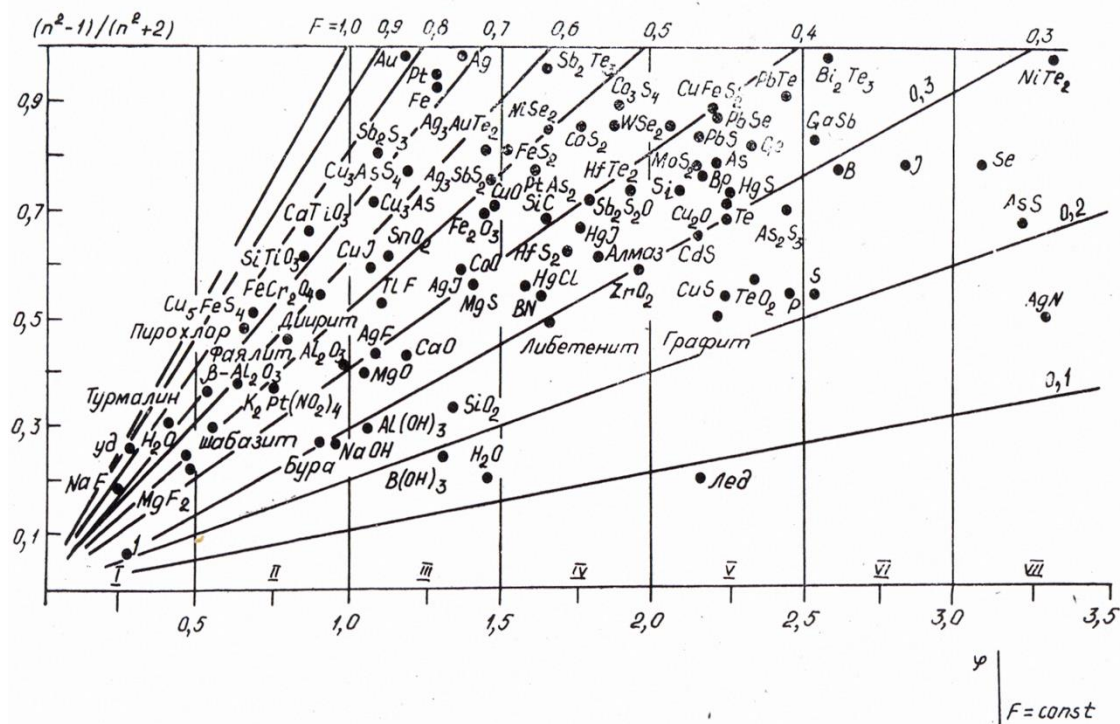


Рис. 3.14. Зависимость отношения n^2-1/n^2+2 от величины φ при определенном значении F

Затем значение φ вычислялось по формуле:

$$\varphi = n^2 - 1/n^2 + 2/F \quad (3.7),$$

Такой метод расчета учитывает экспериментальную величину N_{cp} и позволяет автоматически учесть влияние различного типа связей.

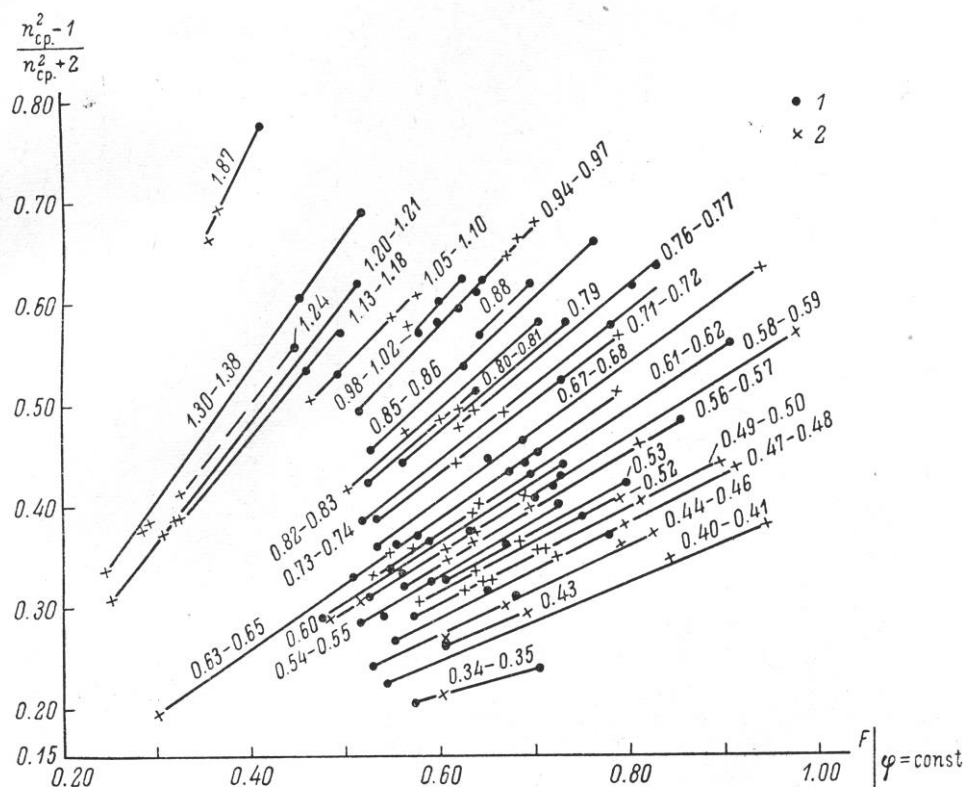


Рис. 3.15. Зависимость $n^2 - 1/n^2 + 2$ от F при определенном значении φ

Теоретический расчет φ дает суммарную ошибку в поляризуемости 1-3% . Полученные диаграммы представлены на рис. 3.14 и 3.15.

Анализ диаграмм показывает, что по значениям N_{cp} и сочетанию факторов φ и F можно выделить три типа веществ.

Первый тип выделен для соединений с $N_{cp}=1.3-2,0$ при F , колеблющемся в пределах 0.3-0.7 (по К. 3. Старикову [125]), φ должно быть 0.5-0.7. В этих веществах электронные оболочки атомов обладают небольшой способностью к деформации, электроны малоподвижны, что может характеризовать вещества с преимущественно ионной или ковалентно-ионной связью.

Для второго типа соединений с $N_{cp}=2.0-5,0$, $F=0.8-0.9$ (максимальное заполнение пространства) φ должно быть 0.7-0.9. Это характерно для веществ с преимущественно ковалентной связью или для связей с частичной металлизацией.

Третий тип: если $N_{cp} > 5,0$, то φ должно быть >1 , что характеризует выход электронов за пределы объема атомов в межатомное пространство и полную металлизацию связей. Такие значения N_{cp} характерны для металлов.

На рис. 3.14 нанесены примеры минералов и выделены (условно) области разных групп соединений с преобладающим типом химической связи. Границы между ними считаем вертикальными. (Детально области границ не исследовались).

Области с разным значением φ характеризуют различный преобладающий тип связи в соединениях (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Области значений φ и преобладающий в них тип связей

Область на Диаграмме	Значение φ	Преобладающий тип связей	Степень ионности связи $Me-X$, %
I	До 0,5	Ионные	80-100
II	0,5-1,0	Ковалентно-ионные	60-80
III	1,0-1,5	Ионно-ковалентные	40-60
IV	1,5-2,0	Ковалентные	40-0
V	2,0-2,5	Металлическо-ковалентные	40-0
VI	2,5-3,0	Остаточно-ковалентные	10-0

Так, область φ до 0,5 соответствует чисто ионным связям, имеющим наименьшую поляризуемость. Несколько больший вклад ($\varphi = 0,5-1,0$) вносят связи ковалентно-ионного типа (ковалентность связей металл-анион <40%). При $\varphi = 1,0-1,5$ существует область ионно-ковалентных связей (ковалентность 40–60%). Значительный вклад в поляризуемость вносят связи почти чисто ковалентные (10–30% ионности), образуя область $\varphi = 1,5-2,0$. В пределах $\varphi = 2,0-2,5$ находится область ковалентных и металлическо-ковалентных (до 30% доля металлических) связей. Последняя выделенная нами область характеризуется $\varphi = 2,5-3,5$ и соответствует ковалентным связям с добавлением остаточных (вандерваальсовых) связей.

Для дисперсных веществ информацию о типах химических связей в структуре можно получить при изучении поля соединения на диаграмме плотности поляризуемости. В пределах каждой области φ существуют отдельные поля, сменяющиеся вертикально и обусловленные добавочными связями иного типа. Границами полей можно считать линии значений F . Каждое поле характерно для определенного класса соединений.

В области ионных соединений I в пределах $F=0,5-0,7$ наблюдается поле I.1 галогенидов, фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, оно соответствует прозрачным диэлектрикам со стеклянным блеском и низкой твердостью. Возможно существование поля с добавочными водородными связями при $F < 0,5$ и поля ионных проводников при $F > 0,7$.

В пределах следующей ковалентно-ионной области II выделяются поля соединений, среди которых центральное поле II.2 не имеет дополнительных связей, нижнее поле II.1 – с дополнительными водородными, а верхнее поле II.3 – с добавочными металлическими связями. Поле II.1 соответствует гидроксидам щелочных металлов, гидроборатам, гидросульфатам, гидросиликатам – цеолитам, обладающим низкой твердостью, прозрачностью, стеклянным блеском. Водородные связи снижают плотность упаковки до $F=0.3-0.4$.

Выше располагается поле II.2 в пределах $F=0.4-0.5$, характерное для бромидов, иодидов, оксидов щелочных металлов, корунда, силикатов и алюмосиликатов щелочных металлов (полевые шпаты), прозрачных и полупрозрачных, имеющих среднюю твердость и стеклянный блеск. В этом поле находятся точки безводных соединений с комплексными анионами – карбонатов, нитратов, сульфатов, хлороплатинатов щелочных металлов. Для них, как и для соединений области 1, все значения ϕ находятся в ионной области.

Расположенное выше поле II.3 в пределах $F=0.5-0.7$ характерно для галогенидов, оксидов и силикатов, содержащих до 20% переходных металлов. Дополнительные связи между ними (ставролит, гиперстен, фаялит) представлены в виде коротких цепей или колец. В этом поле находятся точки непрозрачных веществ со средней и высокой твердостью, с блеском, переходным к полуметаллическому, а также точки твердых электролитов (β -глинозем). В этом поле силикаты и оксиды (корунд, рутил, пирохлор, турмалин, гранат).

В ионно-ковалентной области III такое же строение полей, как и в области II: внизу поле III.1 с добавочными водородными связями и низкой плотностью упаковки $F=0.2-0.3$, соответствующее гидросоединениям с комплексными анионами – гидрофосфатам и гидросиликатам (слюды), гидроксидам алюминия и бора – полупрозрачным минералам с низкой твердостью и неметаллическим блеском.

Выше находится поле III.2 полуковалентных соединений с более высоким значением $F=0.3-0.4$, средней и низкой твердостью, чаще совершенно прозрачных, с сильным стеклянным блеском. К ним относятся безводные галогениды и оксиды с металлами II-IV групп, например, кварц, CaO, MgO. По расчетам ϕ видно, что все значения находятся в областях своих связей, что подтверждает реальность ионного и ковалентного вкладов.

В поле III.3 находятся точки оксидов, гидроксидов и галогенидов переходных металлов: NiO, CoO, CuO, FeO, FeOOH, HFeO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, SnO₂, а также сульфиды щелочноземельных металлов. Для них характерна средняя или высокая твердость (так как $F=0.4-0.6$), непрозрачность, полуметаллический блеск: мессбауэровскими спектрами установлены взаимодействия Me-Me между катионами (металлические связи составляют до 20-30%).

Выше располагается поле III.4, где $F > 0.6$ до 0.7, характерное для сложных сульфидов – Cu₃AsS₄, FeAsS, FeS₂, Sb₂S₃ -- и самородных металлов (Au, Ag, Fe, Pt, Cu), обладающих типичным металлическим блеском, непрозрачностью. В структуре преобладают до 40% металлические и ковалентные связи, ионный вклад – 20%.

Строение области IV ковалентных связей подобно строению области III. Внизу поле IV.1 гидрофосфатов и гидроарсенатов (либетенит) с $F=0.2-0.3$ с дополнительными водородными и ковалентными связями в виде единичных цепочек.

Выше в пределах $F=0.3-0.4$ расположено поле IV.2 минералов с чисто ковалентными связями (алмаз) или существенно ковалентными (ионность связи Me-X <30%) с добавлением металлических связей, обладающих часто высокой твердостью, алмазным или полуметаллическим блеском, различной прозрачностью. Здесь находятся точки алмаза и минералов с его структурой, сульфидов, оксидов и галогенидов Zn, Hg, Ti, Zr, U, вольфраматы, молибдаты, ванадаты переходных металлов. Все значения ϕ находят-

ся в своих областях и подтверждают реальность вклада каждого типа связей с преобладанием ковалентного вклада. Для алмаза нереальны значения вклада ионной связи.

Наиболее высоко расположено поле IV.3 ($F=0.4-0.6$) соединений с преимущественно ковалентными связями. Добавочные связи – ионные (10-20%) и металлические (20-30%), например, WSe_2 , Ag_3AuTe_2 , Ag_3AsS_3 .

В области V внизу находится поле V.1 соединений низкой упаковки ($F=0.1-0.3$) со структурами, переходными к молекулярным, в которых наблюдаются субслоистые или субцепочечные мотивы с существенно ковалентными связями, добавочные связи – металлические – графит, Sb_2O_3 , As_2O_3 , CuS , TeO_2 , PbO). Расстояния между цепями или слоями приближаются к молекулярным. Минералы непрозрачны, имеют низкую твердость.

Выше в пределах ($F=0.1-0.3$) располагается поле V.2 полупроводников (Ge, Si), множество структур типа сфалерита и вюртцита (BP, CdS, GaP, HgS, HgSe, GaN). Поскольку вклад металлической связи 30-40%, наблюдается полуметаллический блеск и непрозрачность минералов, средняя твердость. Ионные связи отсутствуют, что подтверждается нереальным расчетом упаковки $F < 0.2$.

Выше находится поле V.3 с более плотной упаковкой ($F=0.35-0.6$), характерное для полупроводников с существенным вкладом металлической связи – 50-60% (PbS , $PbTe$, TiS_2 , MoS_2 , $NiAs$). Это соединения с ярким металлическим блеском и низкой твердостью, совершенно непрозрачные.

В области VI с наиболее высокими значениями $\phi = 2.5-3.0$ в пределах малых упаковок ($F=0.2-0.3$) находится поле V1.1 молекулярных веществ с ковалентными связями внутри молекул и остаточными между ними. Здесь точки самородных неметаллов – S, P, B, I, непрозрачных, с низкой твердостью, неметаллическим блеском.

Выше располагается поле V1.2 ($F=0.3-0.4$) соединений с существенно металлическими связями (60-70%), например теллуриды тяжелых металлов. Расчеты величин F для ионной связи нереальны. Значения ϕ подтверждают вклады металлической и ковалентной связей. Наибольшее значение $\phi > 4.0$ имеют соединения сульфидов и теллуридов переходных металлов (NiS , $NiTe_2$).

Поля с высокими (>0.85) и низкими (<0.2) значениями плотности упаковки на диаграмме пустые, поскольку упаковка атомов не может составлять >0.85 заполнения пространства.

Таким образом, по диаграмме плотности поляризуемости (рис. 2.13) для дисперсных веществ с неизвестной структурой и связями можно определить главные (преобладающие) связи и выявить дополнительные.

Для определения реального вклада каждого типа связей необходимо рассчитать значения F и ϕ по металлическим, ковалентным и ионным радиусам атомов, используя таблицы радиусов, например, из [167]).

Проверка проведена для ряда минералов (табл.3.4) с определенным типом химических связей. Анализ плотности упаковки атомов в кристаллах показал, что чаще всего упаковка атомов находится в интервале 0.5-0.6, реже 0.7-0.8, в молекулярных структурах – 0.4-0.2. Упаковка 1.0 (100%) невозможна. Поэтому в таблице сразу можно найти нереальные значения F . Так, отсутствие ковалентных и металлических связей в NaF , ионных в металлах и алмазе подтверждается нереальными значениями F (<0.2 или

$>1,0$). Следовательно, расчеты плотности упаковки F покажут, вклады каких связей возможны в изучаемом соединении.

Таблица.3.4

Проверка расчетов F и ϕ для металлов и неметаллов по системам ионных (i), ковалентных (k) и металлических (m) радиусов

Соединение	F_i	ϕ_i	F_k	ϕ_k	F_m	ϕ_m
Алмаз	0,0004*	1500*	0,34	1.84	0,55	1,12
Графит	0,0004*	1225*	0.77	2.2	0.36	1.37
Au	0,74	1.31	0,77	1.29	0,85	1.17
Ag	0,37	2.70	0,63	1.59	0,73	1.37
Pt	0,06*	16.28*	0,62	1.57	0,75	1.30
Cu	0,16*	6.20*	0,63	1.58	0,75	1,32
Fe	0,17*	5.65*	0,61	1.57	0.74	1.30
Ge	0,14*	5.9*	0,35	2.37	0,55	1.57
Si	0,11*	6.6*	0,35	2.09	0.57	1.28
SiC	0.13*	5.16*	0.41	1.64	0,41	1.64
S ромб.	0,005*	165,8*	0,21	2.56	0,33	1.59
P куб.	0,008*	67,2*	0,22	2.44	0,31	1.73
B тетр.	0,14*	6,4*	0,29	2.66	0,51	1.51
MgF ₂	0,65	0,46	0,52	0,45	0,61	0,38
NaF	0,57	0,55	1,02*	0,20*	1,18*	0,17*
Al ₂ O ₃	0,81	0,51	0,50	0,83	0,73	0,57
Al(OH) ₃	0,60	0,55	0,33	1,00	0,35	0,94
NaAl ₁₁ O ₁₇	0,67	0,56	0,52	0,72	0,73	0,51
BN	1,11*	0,49	0,37	1,46	0,54	1,00
CuO	3,22*	0,22*	0,43	1,63	0,53	1,32
SiO ₂	0,64	0,50	0,26	1,23	0,41	0,78
WSe ₂	1,10*	0,79	0,41	2,12	0,57	1,53
As ₂ S ₃	1.04*	0,66	0,27	2.54	0,45	1,52
Cu ₂ O	1,84*	0,37	0,41	1,65	0,49	1,38
FeS ₂	1,34*	0,61	0,45	1,83	0,65	1,26

Примечание: звездочкой обозначены нереальные вычисленные значения.

Далее необходимо проанализировать значения ϕ . Поскольку плотность поляризуемости характеризует, насколько электроны или ионы становятся подвижными, их подвижность значительно увеличивается, если упаковка рыхлая $F=0,1-0,2$, тогда $\phi >1.5$ до 3.5 (по диаграмме). Увеличение количества металлических связей (подвижности электронов) приводит к значениям $\phi =1.2 - 2,5$. Поляризуемость 1,0 – 0,45 отмечается в соединениях с плотной упаковкой ионов $= 0,4-0,8$. Значение ϕ меньше 0,4 и более 3.5 (по диаграмме) нереально. По таблице видно, что ионные связи нереальны при расчетах в структурах алмаза, графита, BN, CuO, металлов. Металлические связи нереальны для MgF₂, NaF.

На диаграмму плотности поляризуемости (рис. 3.14) нанесены точки веществ, для которых значения F_p и ϕ_p рассчитаны по промежуточным значениям радиусов при

ионно-ковалентном характере связи (диаграмма С. С. Бацанова). Эти данные также можно использовать для прогноза типа химических связей (табл.3.5).

Таблица 3.5

**Прогнозирование главных и дополняющих связей по расчетам
плотности поляризуемости**

Соединение	φ_p	φ_i	φ_k	φ_m	Связи	
					Главные	Дополняющие
AgCl	0,97	0,72	1,80	1,21	<i>i</i>	<i>m, k</i>
AgF	1,08	0,96	1,26	1,08	<i>m</i>	<i>i-k</i>
AgI	1,22	0,76	1,70	1,30	<i>m</i>	<i>i, k</i>
TiF	1,10	0,96	1,63	1,18	<i>m, i</i>	<i>k</i>
TiCl	1,01	0,84	1,95	1,27	<i>i-k</i>	<i>k, m</i>
TiI	1,73	0,91	2,23	1,57	<i>m</i>	<i>k, i</i>
CuI	1,07	0,71	1,76	0,87	<i>m</i>	<i>i, k</i>
HgCl	1,60	1,07	1,75	1,47	<i>k, m</i>	<i>I</i>
HgI	1,78	0,97	1,97	1,68	<i>m, k</i>	<i>i</i>
HgS	2,26	1,27	2,41	2,19	<i>m, k</i>	<i>i</i>
MoS ₂	2,15	0,85	2,21	1,56	<i>k</i>	<i>m, i</i>
HfTe ₂	1,56	1,28	2,56	1,65	<i>m</i>	<i>i-k</i>
Sb ₂ S ₃	1,09	1,22	2,56	1,55	<i>i-k</i>	<i>m, k</i>
AgAsS ₂	2,12	1,09	2,18	1,50	<i>k</i>	<i>m, i-k</i>
Ag ₃ AsS ₃	1,69	1,10	1,96	1,40	<i>k, m</i>	<i>i-k</i>
Ag ₃ AuTe ₂	1,42	0,89	1,60	1,26	<i>k, m</i>	<i>i</i>
Cu ₃ AsS ₄	1,20	0,64	2,06	1,42	<i>m, k</i>	<i>i-k</i>
(Pb,Cu)SbS ₃	2,90	1,24	2,16	1,42	<i>k</i>	<i>m, i-k</i>
Ca ₂ Fe ₂ O ₅	1,31	0,87	0,82	0,69	<i>i-k</i>	<i>i, m</i>
Fe(Ta,Nb) ₂ O ₆	1,53	0,75	1,43	1,18	<i>k</i>	<i>m, i</i>
NiFe ₂ O ₄	1,59	0,88	1,47	1,28	<i>k</i>	<i>m, i</i>
FeCr ₂ O ₄	0,91	0,75	1,20	1,10	<i>i-k</i>	<i>m</i>
NiO	1,35	0,84	1,32	1,06	<i>k</i>	<i>m, i</i>
NiAs	2,29	1,54	1,84	1,24	<i>k</i>	<i>i-k, m</i>
B ₂ MoO ₆	1,99	0,98	1,89	1,11	<i>k, m</i>	<i>i</i>
PbS	2,13	1,32	2,24	1,69	<i>k</i>	<i>m, i</i>
PbTe	2,46	1,26	2,39	1,98	<i>k</i>	<i>m, i</i>
GaSb	2,56	1,55	2,34	1,51	<i>k</i>	<i>m, i</i>
Bi ₂ Te ₃	2,60	1,10	2,55	2,62	<i>m, k</i>	<i>i</i>
AgN	3,30	1,43	1,61	1,35	<i>i-k</i>	<i>m</i>
AsS	3,19	1,26	2,58	1,52	<i>k</i>	<i>i, m</i>
NiS	4,27	2,18	3,24	3,62	<i>m</i>	<i>k,</i>
HgSe	4,20	1,13	2,40	2,50	<i>m, k</i>	<i>i</i>

В случае высокого вклада металлической связи величина φ_p близка к величине φ_m , рассчитанной по системе металлических радиусов, как при ионной, так и электронной проводимости. Так для твердого электролита β -глинозема NaAl₁₁O₁₇ разница зна-

чений мала: $\Delta\varphi = \varphi_p - \varphi_m = 0,05$, причем все значения находятся в ионной области. В табл. 3.5 приведены расчетные значения для галогенидов серебра, таллия, меди.

Для них малые разности $\Delta\varphi = \varphi_p - \varphi_m = 0,1-0,3$ свидетельствуют о повышении роли металлических связей и вклада ионной проводимости. Так, для AgI, AgF $\Delta\varphi = \varphi_p - \varphi_m$ мало и составляет $0,08 - 0$, а величины φ_k и φ_i находятся в областях своих связей.

Если ковалентные связи преобладают в структуре, то разница $\Delta\varphi = \varphi_p - \varphi_k$ мала (в пределах 0,2), например, для BN, BP, TiO₂, WSe₂, As₂S₃, PbS, PbTe, GaSb. Малая роль каких-либо связей (1-5%) или их отсутствие связей подтверждается нереальными значениями F и φ . и расположением точки соединения в области φ . не соответствующей этим связям. При равноправном вкладе каждого типа связей все величины F реальны, а значения φ находятся в областях этих связей.

Таким образом, использование расчетов F и φ по разным системам радиусов и определение точек на диаграмме плотности поляризуемости позволяет оценить, какие связи образуют главный структурный мотив и какие связи — дополнительный мотив. Случаи близкого расположения трех или двух точек на диаграмме указывают на равномерные вклады соответствующих связей.

Используя ту же формулу Лоренц-Лорентца можно построить диаграмму связи показателя преломления (функции $N_{cp}^2 - 1 / N_{cp}^2 + 2$) и суммарной поляризуемости (ZR) атомов в элементарной ячейке (рис. 3.16).

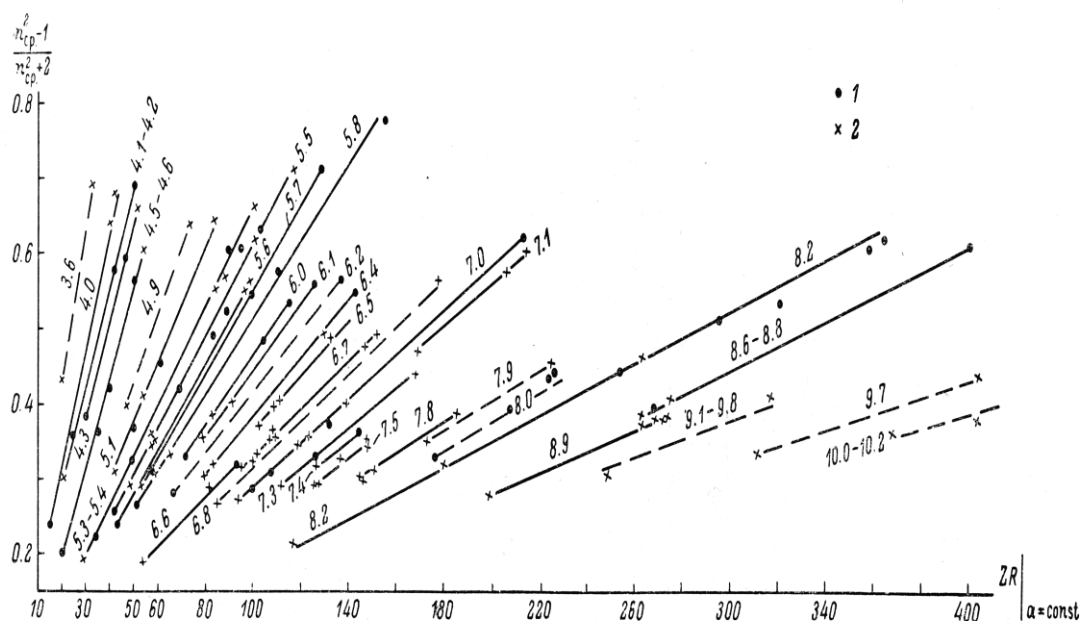


Рис.3.16. Диаграмма связи отношения $N_{cp}^2 - 1 / N_{cp}^2 + 2$ с рефракцией элементарной ячейки ZR при определенных значениях среднегеометрического параметра α элементарной ячейки.

Зависимость N_{cp} от величины ZR будет прямолинейной при определенных значениях среднегеометрического параметра элементарной ячейки α . Обратная диаграмма, связывающая показатель преломления и среднегеометрическое значение параметра

элементарной ячейки a , будет криволинейной гиперболической (рис. 3.17). Диаграмма могут быть использована для определения характеристики элементарной ячейки, если замерен показатель преломления, но невозможно расшифровать рентгенограмму дисперсного вещества.

По диаграмме на рис. 3.17 могут быть исследованы неустойчивые в нормальных условиях соединения или имеющие весьма высокий показатель преломления, не определяемый микроскопически, например, сульфиды. В этом случае по известной элементарной ячейке, определенной рентгенографически, легко определяется средний показатель преломления соединения.

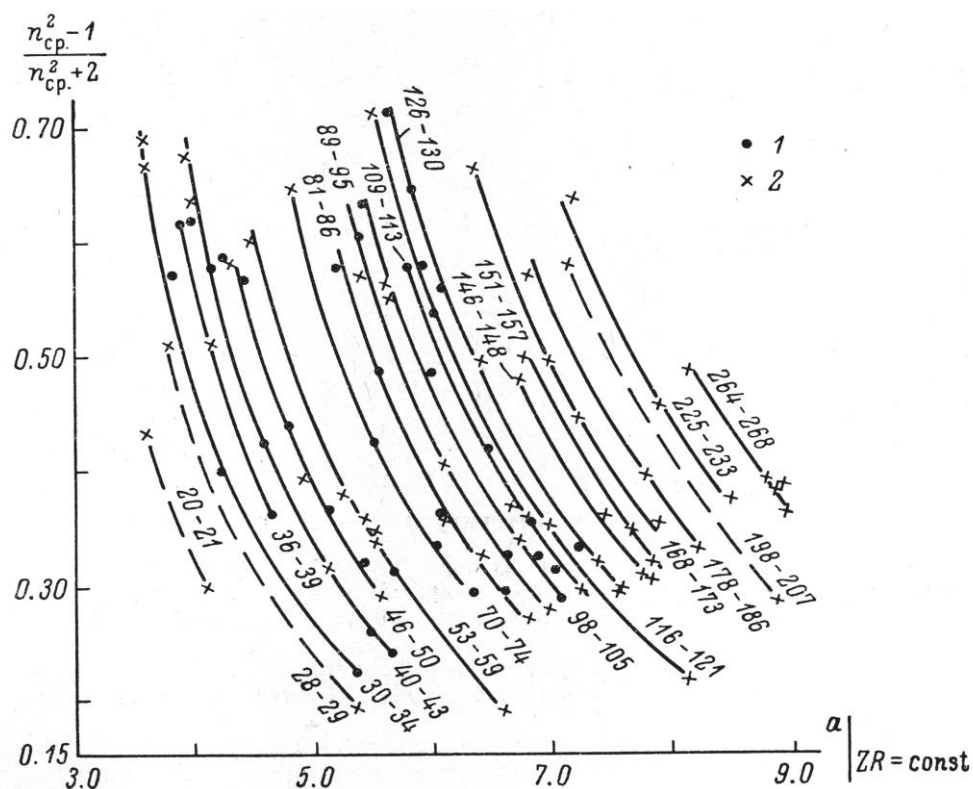


Рис.3.17. Диаграмма связи Ncp^2-1/Ncp^2+2 и среднегеометрического значения параметра элементарной ячейки a

В табл. 3.6 приведены результаты расчетов показателя преломления для веществ с известными данными об элементарной ячейке, но с неточными оптическими данными по показателям преломления. Часть этих веществ являются гигроскопическими, легко поглощающими влагу, как, например, CsAlO_2 . Другие вещества имеют высокий показатель преломления, который трудно определить иммерсионным методом.

Таким образом, для дисперсных минералов могут быть использованы несколько графических приемов и построений, показанных выше, с помощью которых можно сделать ряд выводов о структуре. Так, сохранение прямолинейной зависимости на графике состав – свойство (показатель преломления, плотность, молярная рефракция) будет указывать на сохранение исходной структуры (рис. 3.8-3.12).

Таблица 3.6

Расчетные значения $N_{ср}$ по размерам элементарной ячейки

№	Соединение	Z	$a_{ср}$	D	$1.6602 \cdot Z R_M$	$N_{ср}$ по диаграмме	$N_{ср}$ Эксперимент
3	α - MnS	3	5,61	5,953	104	2.33	2.4
4	β -HgS	4	5,85	7,60	150	3.10	3.0; 3,37
5	CsAlO ₂	8	8,098	4,7	197	1,65	1,540, 1,682
6	α -LiAlO ₂	3	4.60	2,55	39	1,71	1,660, 1,685
9	Cd ₂ SiO ₄	8	8.87	3,6	333	1,94	>1,78

Эффективным приемом является изучение серий соединений, в которых показано изменение показателя преломления, плотности и молярной рефракции при замене щелочных (щелочноземельных) металлов в пределах подгруппы Периодической системы. В этом случае возможно определение типа морфотропного перехода, изменения координации катионов или структурного мотива в соединении.

Вычисление плотности упаковки и плотности поляризуемости атомов по разным системам радиусов (ионным, ковалентным, металлическим) и сравнение данных между собой позволяет прогнозировать главный тип связи в структуре дисперсного соединения и наличие дополнительных связей иного характера. В этом случае помогает использование графиков зависимости показателя преломления от плотности упаковки и плотности поляризуемости, на которых выделены и описаны области и поля соединений с определенным типом химической связи (рис. 3.14 и 3.15).

Зная только средний показатель преломления порошка, можно определить параметр элементарной ячейки (среднее значение) по диаграмме их связи (рис. 3,16)

Для веществ, неустойчивых в обычных условиях или имеющих высокий показатель преломления (сульфиды, оксиды и другие соединения), который не замеряется, определить его можно по данным рентгенографического анализа, используя средний параметр элементарной ячейки и соответствующую диаграмму связи, приведенную выше (рис. 3.17).

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАЦИИ КАТИОНОВ В СТРУКТУРАХ ОКСИДОВ И СИЛИКАТОВ

Для минералов и соединений в дисперсном состоянии элементы структуры можно установить, применяя расчетные рефрактометрические методы [8, 90-93, 97-98, 102]. Рефрактометрический метод исследования структуры химических соединений включает изучение структурно-чувствительных констант – среднего показателя преломления, плотности, молярной рефракции и рефракций атомов и данных об эффективных зарядах катионов. Для вычисления рефракций соединений на основе их структурных характеристик и данных об эффективных зарядах [8, 90, 96, 168] служит основой рефрактометрического метода расчета координационных чисел катионов. Зная экспериментальную молярную рефракцию соединения и сравнив её с величиной, вычис-

ленной как сумма рефракций условных оксидов, входящих в эмпирическую формулу соединения, или как сумму рефракций атомов, можно решить вопрос о координации катионов или даже типе главного структурного мотива. Известно [8], что значения рефракций различных атомов меняются при изменении степени ионности связи (эффективный заряд) и координации катионов.

С. С. Бацановым разработан метод расчета эффективного заряда (или степени ионности связи) в кристалле по разности электроотрицательностей [7–11]. Метод электроотрицательностей [85] имеет преимущество перед остальными вследствие своей простоты и возможности его использования в полуэмпирических расчетах. Степень ионности связи между катионом и анионом вычисляется по формуле:

$$i = \{W i_m + (k - W) i_e\} / k \quad (3.8),$$

где W – валентность, k – координационное число катиона, i_m – степень ионности связи для молекул в газе, i_e – вклад электростатической связи в кристалле. С. С. Бацановым [8] разработан способ расчета рефракций атомов с учетом промежуточного характера связи между ионной и ковалентной связью. Прирост рефракции при изменении степени ионности связи происходит по гиперболическому закону, причем рефракции атомов металлов с возрастанием величины i уменьшаются, а рефракции неметаллов растут. Изменение рефракции атома ($\Delta R\%$) с учетом величины i находится по диаграмме [8, 168], причем для металлов прирост ΔR_{Me} вычисляется по формуле:

$$\Delta R_{Me} = (R_c - R_i) \Delta R\% \quad (3.9)$$

для неметаллов:

$$\Delta R_{An} = (R_i - R_c) \Delta R\% \quad (3.10)$$

Для анионов использовалось средневзвешенное значение i , определяемое вкладом каждого из катионов, связанных с анионом. Расчеты проведены для 50-ти кислородных соединений – структурно изученных оксидов и силикатов, в них определялись рефракции оксидов. Например, в структуре андалузита валентное усилие связи Si–O, определяемое по Л. Полингу [85] как отношение $W/k = 4/4 = 1$. Для атома алюминия с $k = 6$, значение $i = 3/6 = 1/2$. Для второго атома алюминия с $k = 4$, $i = 3/4$. Атомы кислорода O_1 и O_2 связаны каждый с тремя атомами: Si, Al^6 , Al^4 . В этом случае величина i для кислорода определяется значением, средневзвешенным относительно валентных усилий катионов, связанных с этим атомом кислорода $= 1 : \frac{1}{2} : \frac{3}{4} = 4:2:3$. Таким образом, величина i кислорода $= (34 \cdot 4) + (61 \cdot 2) + (52 \cdot 3) = 46$.

Учтена доля металличности связи (m) при следующем допущении:

$$c + m = 1 - i \quad (3.11),$$

где i и c – степени ионности и ковалентности связи. Величина i определена по формуле (2.8); значение m рассчитано как делокализованная доля ковалентного электронного облака по [7]:

$$m = m_c (1 - i) \quad (3.12)$$

со степенью делокализации электронов m_c , вычисленной по формуле из [7]:

$$m_c = c (r_{M-M}^0 / r_{M-M}), \quad (3.13)$$

где $r_{\text{М-М}}^{\circ}$ – расстояние между атомами металлов в кристаллической структуре металла, $r_{\text{М-М}}$ – расстояние между атомами металлов в кристаллической структуре исследуемого соединения. Вычисленные значения i , c и m приведены для 50-ти изученных соединений – оксидов, хлоридов, карбонатов, сульфатов и силикатов в Приложении 1.

Поскольку наибольший вклад в ошибку расчета рефракций атомов вносят предельные величины ковалентных рефракций атомов металлов и анионные рефракции неметалла, уточнены значения рефракций анионов F, Cl, Br, O, S (табл.3.7). Значения ковалентной рефракции атомов металлов получены из экспериментальных значений оксидов ($R_{\text{экс}}$) для 97 соединений типа AX и $R_{\text{ад}}$ из 56 соединений типа ABX с использованием аддитивного расчета и метода [8]. Значения рефракций "чистых" катионов, необходимые при расчете, взяты из работы [8, 168] и дополнены значениями, приведенными в таблице 3.8.

Таблица 3.7

Рефракции неметаллов

Неметаллы	Рефракции		Неметаллы	Рефракции	
	Ковалентная	Анионная		Ковалентная	Анионная
F	1,5	2,2	O	1,8	6,0
Cl	5,5	9,0	S	8,0	16,0
Br	7,7	10,3	Se	9,3	23,5
J	13,0	15,7	Te	18,4	39,0

Таблица 3.8.

Рефракции «чистых» катионов

Катион	Рефракция	Катион	Рефракция	Катион	Рефракция
Cs ¹⁺	6,0	Pb ²⁺	7,0	As ³⁺	1,0
Tl ¹⁺	8,0	Sn ²⁺	6,0	Bi ³⁺	6,0
Si ²⁺	3,5	Pt ⁴⁺	3,0		

В таблице 3.9 приведены ковалентные рефракции атомов металлов при разных координационных числах, полученные при аддитивном расчете с использованием экспериментальных значений $R_{\text{экс}}$ для 97 соединений типа AX и 56 соединений типа ABX. Эти табличные данные могут быть использованы для рефрактометрических расчетов, применяемых к дисперсным минералам.

Для дисперсных минералов и кислородных неорганических соединений удобнее проводить рефрактометрические расчеты, используя рефракции оксидов, составляющих формулу кислородного соединения. Поэтому дальнейшие исследования касаются рефракций оксидов. Рассмотрена зависимость рефракции оксида ($R_{\text{ок}}$) от координационного числа (k) катиона, знание которой необходимо при рефрактометрическом определении координации металла в сложных окислах и силикатах.

Таблица 3.9

Ковалентные рефракции атомов металлов при разных координационных числах

Металл	Ковалентные рефракции атомов металлов при разной координации				
	4	6	8	9-10	12
<i>I</i>	2	3	4	5	6
Li	12,0	9,0	-	-	-
Na	25,0	18,0	15,0	-	-
K	60,0	52,0	40,0	35,0	30,0
Rb	-	60,0,	-	40,0	35,0
Cs	-	88,0	66,0	56,0	45,0
Be	3,9	-	-	-	-
Ca	-	48,0	31,0	30,0	25,0
Mg	15,0	11,0	-	-	-
Sr	-	50,0	43,0	33,0	20,0
Ba	-	80,0	56,0	50,0	30,0
B	3,5	3,2	-	-	-
Al	9,0	6,5	-	-	-
Si	8,0	5,0	-	-	-
C	2,1	2,7 для $k=3$	-	-	-
N	2,5 для $k=3$	-	-	-	-
P	6,8	-	-	-	-
Sc	-	66,0	-	-	-
Ti	-	55,0	-	-	-
V	47,0	44,0	-	-	-
Cr	45,0	39,0	-	-	-
Mn	40,0	34,0	-	-	-
Fe	-	32,0	-	-	-
Co	-	29,0	-	-	-
Ni	-	29,0	-	-	-
Cu	20,0	15,0	-	-	22,0 для $k=2$
Zn	18,0	14,0	9,0	-	-
Ga	16,0	13,0	-		-
Ge	11,0	6,2	-		-
As	7,3	1,5	-	19,0 для $k=3$	-
Sb	-	15,0	-		-
Bi	-	45,0	25,0		-
Zr	-	47,0	36,0	≈ 40 для $k=7$	-
Nb	-	45,0	-	-	-
Ta	-	59,0	-	-	-
Ag	-	23,0	-	-	-
Cd	-	26,0	13,0	-	-
Jn	-	19,0	-	-	-
Sn	35,0	17,0	-	-	-
Mo	50,0	40,0	-	-	-

1	2	3	4	5	6
Hf	-	60,0	-	-	-
W	37,0	35,0	-	-	-
La	-	80,0	-	46,0	-
Th	-	-	66,0	-	-
Pt	-	60,0	-	-	-
Au	-	50,0	-	-	-
Hg	36,0	35,	40,0 для $k=2$	-	-
Tl	-	-	26,0	-	-
Pb	39,0	34,0	-	23,0	20,0

Качественный характер зависимости рефракций оксидов ($R_{ок}$) от координационного числа (k) катиона установлен С.С.Бацаповым [8], показавшим, что при повышении координации величины $R_{ок}$ уменьшаются. Установление количественной зависимости открывает путь к рефрактометрическому определению значений k катионов в сложных оксидах и силикатах. Для анализа зависимости $R_{ок} = f(k)$ необходимо иметь совокупность значений $R_{ок}$ для определенного металла с различной координацией последнего по кислороду. С этой целью рассчитывали экспериментальные значения рефракций ($R_{экс}$) ряда оксидов и силикатов Li, Na, K, Cs, Mg, Ba, Al, а также Mn^{2+} , для которых определены показатели светопреломления n и плотности d и известны структурные характеристики. Экспериментальные значения $R_{экс}$ рассчитывались по данным для желтой линии спектра. Из известных литературных данных [32] были выбраны величины, относящиеся к практически чистым соединениям. Расчет рефракций $R_{ад}$ условных оксидов (т.е. входящих в эмпирическую формулу соединения) с разными k осуществляли по правилу аддитивности путем вычитания из величины $R_{экс}$ соединения суммы рефракций остальных оксидов, входящих в его эмпирическую формулу. В качестве исходных при расчетах использовали значения $R_{экс}$ для $Al_2^6O_3$, Li_2^4O , Ca^6O , Mg^6O , Ti^6O_2 , Zn^4O , $Mn_2^6O_3$, рассчитанные по данным справочников. Для каждого значения $R_{ад}$ оксида найдена предельная абсолютная погрешность $\varepsilon_{пред}$ [34, 37, 50, 65], которую определяли как сумму предельных ошибок $R_{экс}$ соединения и $R_{экс}$ составляющих его оксидов. Последние вычислены по формуле полного дифференциала функции $R=f(n, d)$ с учетом ошибки измерений n и d .

Методика расчетов $R_{ад}$ оксидов с использованием $R_{экс}$ силикатов имеет отличия, поскольку степень полимеризации тетраэдров SiO_4 влияет на величину $R_{экс}$ Si^4O_2 [19]. Следует предположить, что результаты расчета могут быть улучшены при использовании значений $R_{экс}$ полиморфных модификаций кремнезема, имеющих различный структурный мотив. В каркасной структуре этих соединений выделяются различные группировки полиэдров SiO_4 (табл.3.10).

Данные таблицы 3.10 подтверждают, что тип симметрии и геометрия группировки, определяющей структурный мотив, оказывают влияние на величину $R_{экс}$ Si^4O_2 . Кроме того, переход в ряду сетка – однородная структура – цепи в пределах одной сигонии сопровождается уменьшением $R_{экс}$ Si^4O_2 на 0,10–0,25. В пределах одной структурной группировки $R_{экс}$ Si^4O_2 уменьшается при переходе от гексагональной

сингонии к моноклинной на 0,16–0,20; учет указанной разницы необходим. Максимальная разница значений больше $\varepsilon_{\text{пред}}$ для $R_{\text{экс}}$ Si^4O_2 , равной 0,14, и ее также необходимо учитывать при расчетах.

Таблица 3.10.

**Экспериментальные и интерполированные значения рефракции
оксида Si^4O_2 в зависимости от типа симметрии и структурного мотива**

Сингония	Структурный мотив			
	Сетка 6-членных колец	Изометричный каркас с «окнами»	Цепи различной формы	Сетка 5-членных колец
Кубическая (β -кristобалит)	(7,6)	7,50+0,035	(7,38)	
Гексагональная (β -тридимит, β -кварц)	7,51+0,035	(7,45)	7,33+0,035	(7,30)
Тетрагональная (α -кristобалит, кеатит)	(7,50)	7,40+0,035	(7,30)	7,28+0,04
Тригональная (α -кварц)	(7,45)	(7,35)	7,21+0,010	(7,15)
Ромбическая (α -тридимит, халцедон)	7,40+0,028	(7,30)	7,15+0,025	(7,05)
Моноклинная (коэсит, стишовит)	7,35+0,028	(7,28)	7,10+0,035	-
Триклиная	(7,30)	(7,20)	(7,05)	-

Исходя из разности значений $R_{\text{экс}}$ β - и α -тридимита, равной 0,10, путем интерполяции мы получили значения рефракции оксидов Si^4O_2 для других сингоний. Аддитивно вычисленные величины рефракций Si^4O_2 для различной симметрии показаны в скобках.

Можно полагать, что в подклассах каркасных и островных силикатов, в структурах которых выделяется силикатный остов с геометрически различными группировками полиэдров SiO_4 , будут наблюдаться те же закономерности, что подтверждается результатами расчетов. В таблице 3.11 сопоставлены $R_{\text{экс}}$ ряда силикатов с величинами $R_{\text{ад}}$, вычисленными по правилу аддитивности, и приведена разница между их значениями (ΔR). Кроме того, вычислены значения $R_{\text{ад}}'$ при использовании интерполированных значений $R_{\text{инт}}$ Si^4O_2 из табл.3.10. Полученная разница обозначена как $\Delta R'$.

Использование $R_{\text{инт}}$ SiO_2 дает среднюю абсолютную ошибку $\Delta R' = -0,13$, т. е. почти в три раза меньше $\Delta R = -0,36$ (табл. 3.11), получающуюся при использовании среднего значения $R_{\text{экс}}$ для SiO_2 . Последнее вычислено как среднее арифметическое значений $R_{\text{экс}}$ полиморфных модификаций SiO_2 и равно 7,32.

Из табл. 3.11 видно, что в подавляющем большинстве случаев ΔR и $\Delta R'$ отрицательны, т. е. взаимодействие оксидов с образованием соединения сопровождается уменьшением их суммарного истинного объема.

Следует отметить, что изобарные термодинамические потенциалы для сложных окислов, силикатов и алюмосиликатов отрицательны [21, 22]. Поэтому $-\Delta Z_{1 \text{ атм}} \approx P\Delta V$ [6] и значение ΔV должно быть отрицательным.

Таблица 3.11.

Результаты расчетов аддитивной рефракции силикатов с использованием интерполированных значений рефракций кремнезема

Соединение	$R_{\text{экс}}$	$R_{\text{ад}}$	ΔR	$R_{\text{инт}}$ SiO ₂	$R_{\text{ад}}'$	$\Delta R'$	$\Delta R'/N$
Li ₂ ⁴ O·Si ⁴ O ₂	12,50	12,70	-0,20	7,21	12,59	-0,09	-0,05
Al ₂ ⁶ O ₃ ·Si ⁴ O ₂	17,60	17,88	-0,28	7,05	17,61	-0,01	-0,01
Al ⁴ Al ₂ ⁶ O ₃ ·Si ⁴ O ₂	18,85	19,01	-0,16	7,15	18,84	-0,01	+0,01
γ-Ca ⁶ O·Si ⁴ O ₂	14,48	14,73	-0,25	7,05	14,46	+0,02	+0,01
Mg ⁶ O·Si ⁴ O ₂	11,53	11,87	-0,34	7,15	11,70	-0,17	-0,09
Среднее			-0,25			-0,05	-0,03
Li ₂ ⁴ O·Al ₂ ⁴ O ₃ ·8Si ⁴ O ₂	32,60	32,83	-0,23	7,33	32,85	-0,25	-0,06
Li ₂ ⁴ O·Al ₂ ⁶ O ₃ ·2Si ⁴ O ₂	30,30	30,58	-0,28	7,21	30,36	-0,06	-0,02
Среднее			-0,26			-0,16	-0,04
Li ₂ ⁴ O·Al ₂ ⁴ O ₃ ·8Si ⁴ O ₂	47,02	47,47	-0,45	7,28	47,31	-0,29	-0,05
γ - Li ₂ ⁴ O·Al ₂ ⁴ O ₃	17,93	-	-	-	18,19	-0,26	-0,13
3Ca ⁶ O·Al ₂ ⁴ O ₃	34,85	-	-	-	35,04	-0,19	-0,05
Среднее			1—0,36			-0,13	

Значения $\Delta R'$ можно рассматривать как поправку, учитывающую уменьшение объема соединения в сравнении с суммарным объемом оксидов, входящих в его состав. Величина поправки в расчете на один оксид приведена в последнем столбце табл. 3.11.

В табл. 3.12 приведены 60 расчетных значений уточненных рефракций оксидов. Из них для №№ 19, 21, 24, 45-55, 57, 59 указаны значения $R_{\text{экс}}$; для №№ 3, 5, 15, 17, 18, 20, 29, 32, 40 приведены значения $R_{\text{ад}}$, рассчитанные по величинам $R_{\text{экс}}$ алюминатов указанных металлов; значения $R_{\text{ад}}$ для № 30, 34, 35, 39 44, 56, 58 вычислены из величин $R_{\text{экс}}$ соединений титанатов и оксидов. Некоторые значения $R_{\text{ад}}$ получены из величин $R_{\text{экс}}$ силикатов и алюмосиликатов с использованием $R_{\text{инт}}$ SiO₂ и введением соответствующей поправки. Так, при расчетах рефракций оксидов №№ 4, 6, 9, 24, 33 использована величина $R_{\text{инт}}$ SiO₂ для цепей. Для ряда оксидов (№№ 10, 13, 16) значения $R_{\text{ад}}$ вычислены с использованием $R_{\text{экс}}$ α-тридимита.

Поскольку структуры метасиликатов лития и натрия (№2,7) и петалита содержат складчатые слои SiO₄ [3], вычислив $R_{\text{ад}}$ SiO₂ для петалита (7,22), находим значения $R_{\text{ад}}$ для оксидов лития и натрия. Используя $R_{\text{экс}}$ β- кристобалита, рассчитаны $R_{\text{ад}}$ для ряда оксидов (№12, 19, 20, 23, 38). Микроклин (№ 14) структурно близок к коэситу [4], а все полевые шпаты проявляют близкое структурное сходство [2, 3]. Поэтому, приняв за величину рефракции силикатного каркаса микроклина, анортита, альбита и цельзиана $R_{\text{экс}}$ коэсита, определяем $R_{\text{ад}}$ для оксидов K, Na, Ca, Ba (№№ 8, 14, 22, 30).

Таблица 3.12

Расчет *Rad* оксидов

№ п/п	Оксид	Исходное соединение	$R_{экс}$, см ³	Rad , см ³
1	2	3	4	5
1	Li ₂ ⁴ O	Li ₂ ⁴ O	5,38	
2	Li ₂ ⁵ O	Li ⁵ Li ⁶ O · 2Si ⁴ O ₂	18,98	4,82
3	Li ₂ ⁶ O	A-Li ₂ ⁶ O · Al ₂ ⁶ O ₃	14,86	4,49
4	Li ₂ ⁶ O	A-Li ₂ ⁶ O · Al ₂ ⁶ O ₃ · 4Si ⁴ O ₂	43,09	4,49
5	Na ₂ ⁴ O	Na ₂ ⁴ O · Al ₂ ⁴ O ₃	20,09	7,54
6	Na ₂ ⁵ O	Na ₂ ⁵ O · Si ⁴ O ₂	13,75	6,66
7	Na ₂ ⁶ O	Na ⁵ Na ⁶ O · 2Si ⁴ O ₂	20,88	6,46
8	Na ₂ ⁷ O	Na ₂ ⁷ O · Al ₂ ⁴ O ₃ · 6Si ⁴ O ₂	62,29	6,66
9	Na ₂ ⁸ O	Na ₂ ⁸ O · Al ₂ ⁶ O ₃ · 4Si ⁴ O ₂	44,76	5,82
10	Na ₂ ⁸ O	Na ₂ ⁸ O · Al ₂ ⁴ O ₃ · 2Si ⁴ O ₂	33,20	5,82
11	Na ₂ ⁹ O	Na ₂ ⁹ O · 5,5Al ₂ ⁶ O ₃ · 5,5Al ₂ ⁴ O ₃	134,32	5,79
12	Na ₂ ¹² O	A-Na ₂ ¹² O · Al ₂ ⁴ O ₃ · 2Si ⁴ O ₂	33,19	5,54
13	K ₂ ⁹ O	K ₂ ⁹ O · 3Na ₂ ⁸ O · 4Al ₂ ⁴ O ₃ · 8Si ⁴ O ₂	139,84	11,54
14	K ₂ ¹⁰ O	K ₂ ¹⁰ O · Al ₂ ⁴ O ₃ · 6Si ⁴ O ₂	66,58	11,47
15	K ₂ ¹² O	K ₂ ¹² O · Al ₂ ⁴ O ₃	23,16	10,67
16	K ₂ ¹² O	K ₂ ¹² O · Al ₂ ⁴ O ₃ · 2Si ⁴ O ₂	38,38	10,67
17	Rb ₂ ¹² O	Rb ₂ ¹² O · Al ₂ ⁴ O ₃	26,43	13,88
18	Cs ₂ ¹² O	Cs ₂ ¹² O · Al ₂ ⁴ O ₃	30,57	18,0
19	Be ⁴ O	Be ⁴ O	3,29	-
20	Mg ⁴ O	Mg ⁴ O · Al ₂ ⁶ O ₃ ·	15,73	5,43
21	Mg ⁶ O	Mg ⁶ O	4,55	-
22	Mg ⁸ O	Mg ⁸ O · Al ₂ ⁶ O ₃ · Si ⁴ O ₂	44,63	4,02
23	Ca ⁴ O	Na ₂ ¹² O · Ca ⁴ O · Si ⁴ O ₂	21,74	9,15
24	Ca ⁶ O	Ca ⁶ O	7,41	-
25	Ca ⁷ O	1/4Ca ⁶ O · 3/4Ca ⁷ O · Al ₂ ⁴ O ₃ · 2Si ⁴ O ₂	33,99	6,84
26	Ca ⁸ O	3Ca ⁸ O · Al ₂ ⁶ O ₃ · 3Si ⁴ O ₂	51,19	6,36
27	Ca ⁸ O	Ca ⁸ O · Mg ⁶ O · 2Si ⁴ O ₂	24,92	6,36
28	Ca ⁹ O	2/3Ca ⁶ O · 1/3Ca ⁹ O · Al ₂ ⁴ O ₃ ·	19,44	6,12
29	Ca ⁹ O	Ca ⁹ O · 2Al ₂ ⁴ O ₃ ·	32,32	6,12
30	Ca ¹² O	Ca ¹² O · Ti ⁶ O ₂	19,63	6,48
31	Ba ⁶ O	Ba ⁶ O	13,22	-
32	Ba ⁹ O	Ba ⁹ O · Al ₂ ⁴ O ₃	24,26	11,29
33	Ba ⁹ O	Ba ⁹ O · Al ₂ ⁴ O ₃ · 2Si ⁴ O ₂	37,75	11,29
34	Ba ¹² O	Ba ¹² O · Ti ⁶ O ₂	24,34	10,65
35	Ga ₂ ⁴ O ₃	Li ₂ ⁴ O · Ga ₂ ⁴ O ₃	20,84	15,60
36	Al ₂ ⁴ O ₃	γ-2/3Al ₂ ⁴ O ₃ · 4/3 Al ₂ ⁶ O ₃ ·	22,62	12,81
37	Al ₂ ⁵ O ₃	Al ⁵ Al ⁶ O ₃ · Si ⁴ O ₂	18,15	11,50
38	Al ₂ ⁶ O ₃	α-Al ₂ ⁶ O ₃	10,56	-
39	Mn ⁴ O	Mn ⁴ O · Mn ₂ ⁶ O ₃	27,82	8,74

Окончание табл. 2.12.

1	2	3	4	5
40	Mn^4O	$\text{Mn}^4\text{O} \cdot \text{Al}_2^6\text{O}_3$	19,13	8,74
41	Mn^6O	Mn^6O	7,31	-
42	Mn^8O	$3\text{Mn}^8\text{O} \cdot \text{Al}_2^6\text{O}_3 \cdot 3\text{Si}^4\text{O}_2$	50,57	6,38
43	Sr^6O	Sr^6O	9,91	-
44	Sr^{12}O	$\text{Sr}^{12}\text{O} \cdot \text{Ti}^6\text{O}_2$	22,06	8,97
45	Si^4O_2	Si^4O_2	7,30	-
46	Si^6O_2	Si^6O_2	6,07	-
47	Ge^4O_2	Ge^4O_2	9,60	-
48	Ge^6O_2	Ge^6O_2	8,59	-
49	Ti^6O_2	Ti^6O_2	13,35	-
50	As_2^3O_3	As_2^3O_3	12,19	-
51	As_2^6O_3	As_2^6O_3	11,03	-
52	Sb_2^3O_3	Sb_2^3O_3	30,70	-
53	Sb_2^6O_3	Sb_2^6O_3	28,00	-
54	Bi_2^3O_3	Bi_2^3O_3	37,61	-
55	Bi_2^6O_3	Bi_2^6O_3	33,77	-
56	Fe_2^4O_3	$\gamma\text{-}2/3\text{Fe}_2^4\text{O}_3 \cdot 4/3\text{Fe}_2^6\text{O}_3$	23,06	24,66
57	Fe_2^6O_3	Fe_2^6O_3	22,26	-
58	Fe^4O	$\text{Fe}^4\text{O} \cdot \text{Al}_2^6\text{O}_3$	18,47	8,03
59	Fe^6O	Fe^6O	7,06	-
60	Fe^8O	$3\text{Fe}^8\text{O} \cdot \text{Al}_2^4\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}^4\text{O}_2$	50,59	5,94

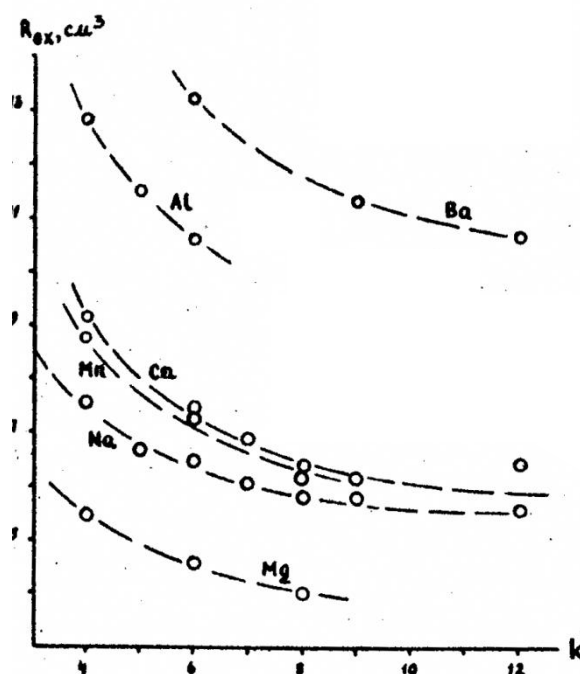


Рис. 3.18. График зависимости рефракции оксидов (R) от координационного числа катиона (k)

Используя данные таблицы 3.12, построены графики зависимости R_{ad} оксида от координационного числа катиона k (рис. 3.18).

Для анализа зависимости $R_{ad}=f(k)$ применяли методы математической статистики и функциональных шкал [34, 37, 50, 65, 122]. На первом этапе проверяли линейность функции (для трех и более точек).

Исходными данными для анализа служили величины дисперсий воспроизводимости $s^2(R_{ad})$, вычисленные для каждого значения рефракции оксида с учетом предельной ошибки. Конечную величину расчета

$$F_{экс} = s^2(2) / s^2(1) \quad (3.13),$$

где $s^2(2)$ — сводная дисперсия отклонения экспериментальных точек от прямой, $s^2(1)$ — сводная дисперсия воспроизводимости точек, сравнивали с табличными значениями $F_{табл}$ для доверительной вероятности 99 и 95%. Поскольку величина $F_{экс}$ для кривых Li, Na, Ba, Al значительно больше табличных значений $F_{табл}$, а для кривых Mg и Ca значение $F_{экс}$ больше $F_{табл}$ для вероятности 97%, гипотеза линейности функции для этих элементов принята быть не может. Для кривых K и Mn величина $F_{экс}$ меньше соответствующих табличных значений. Вывод о линейной зависимости для этих элементов сомнителен. Кроме того, для кривой калия велико значение предельной ошибки. Таким образом, зависимость $R_{ad} = f(k)$ для подавляющего большинства рассмотренных оксидов является криволинейной.

Второй этап — подбор эмпирической формулы, характеризующей криволинейную зависимость, для чего были использованы функциональные сетки (логарифмические, полулогарифмические, со шкалой квадратов). Оказалось, что экспериментальные данные ближе всего соответствуют прямой линии на логарифмической сетке.

Таблица 3.13

Значения коэффициентов функции $y=ax^b$ и их среднеквадратичные ошибки

Оксиды металлов	a	$S(a)$	b	$s(b)$
Li	10,0	0,1	0,45	0,02
Na	10,7	0,2	0,27	0,03
K	22	2	0,3	0,2
Mg	9,9	0,1	0,43	0,01
Ca	14,0	0,5	0,35	0,08
Sr	12,8	0,1	0,14	0,01
Ba	23,1	0,1	0,32	0,01
Mn	17,0	0,02	0,47	0,02
Al	24,8	0,1	0,48	0,02
Fe	33,1	0,5	0,2	0,3
As	14,3	0,9	0,2	0,1
Sb	36	1	0,1	0,2
Bi	45	2	0,1	0,3
Si	13,8	0,5	0,5	0,1
Ge	14,1	0,7	0,28	0,05

Следовательно, рассматриваемая функция является степенной гиперболической вида:

$$y = ax^{-b} \quad (3.14),$$

где $y = R$ и $x = k$. Значение $F_{экс}$ для этой функции значительно меньше табличных значений $F_{табл}$. Отметим, что у атомов К и Мп значение $F_{экс}$ для гиперболической зависимости меньше, чем для линейной функции, это служит доводом в пользу применимости функции (3.14).

Коэффициенты a и b в формуле (3.14), найденные методом наименьших квадратов, и их среднеквадратичные ошибки приведены в табл. 3.13. Для расчета k по рефрактометрическим данным необходимо знать величину коэффициента b для каждого элемента. Это приводит к необходимости анализа колебаний указанной величины в рамках Периодической системы. Из совокупности всех найденных значений b видно, что они меняются для элементов II и III периодов в пределах 0,5-0,3, периода IV в пределах 0,4-0,2, для V и VI периодов 0,3-0,1. Следовательно, наблюдается тенденция к уменьшению величины b при переходе слева направо по периодам.

Константа a приобретает физический смысл при $k = 1$, характеризуя R оксида в молекулярном состоянии. Последняя величина для газов до сих пор не определена ввиду трудностей эксперимента. Сравнение значений a с величинами $R_{экс}$ молекул, рассчитанными по методу Бацанова [24], показало близкую или удовлетворительную сходимость.

Таким образом, зная $R_{экс}$ оксида только в одной координации и приняв соответствующее значение коэффициента b (II и III периоды 0,4, IV период 0,3, V и VI периоды 0,2), можно вычислить по формуле (1) значение константы a и затем ряд значений R оксида для разной координации катиона. Вычисленные по формуле (3.14) теоретические рефракции оксидов для возможных координаций от 4 до 12 представлены в таблице 3.14. Сравнивая значение $R_{ад}$ данного условного окисла с рядом расчетных значений R , установим координацию катиона в минерале или химическом соединении.

По нашим данным, разница значений коэффициента b , равная 0,2, соответствует разнице значений R оксида, равной $0,5 \text{ см}^3$. В то же время абсолютная разница между значениями R оксидов с $k = 4$ и 5 составляет 1,3-0,6, в интервале $k = 6-8$ она равна 0,5-0,2, в интервале 8-12 составляет 0,3- 0,1. Отсюда ясно, что ошибка на $0,5 \text{ см}^3$ в вычислении R оксида приведет к ошибке в определении $k = \pm 0,5$ для интервала k от 3 до 6 и ошибке ± 1 для интервала k от 7 до 12 (при точности определения плотности $d \pm 0,02$ и показателя преломления $N_{экс} \pm 0,001$).

По нашим данным, разница значений коэффициента b , равная 0,2, соответствует разнице значений R оксида, равной $0,5 \text{ см}^3$. В то же время абсолютная разница между значениями R оксидов с $k = 4$ и 5 составляет 1,3-0,6, в интервале $k = 6-8$ она равна 0,5-0,2, в интервале 8-12 составляет 0,3- 0,1. Отсюда ясно, что ошибка на $0,5 \text{ см}^3$ в вычислении R оксида приведет к ошибке в определении $k = \pm 0,5$ для интервала k от 3 до 6 и ошибке ± 1 для интервала k от 7 до 12 (при точности определения плотности $d \pm 0,02$ и показателя преломления $N_{экс} \pm 0,001$). Выводы относительно коэффициентов в формуле (3.14) позволяют представить ее в следующем виде:

$$R_{ок} = R_0 k^{-b} \quad (3.15),$$

Таблица 3.14

Теоретические рефракции оксидов ряда металлов

Me	Координационное число								
	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Li	5,36	4,85	4,47	4,16	3,92	3,72	3,55	3,40	3,27
Na	7,33	6,90	6,56	6,29	6,06	5,87	5,65	5,50	5,43
K	14,61	13,69	12,99	12,42	11,95	11,55	11,20	10,90	10,73
Rb	17,13	16,38	15,79	15,31	14,91	14,56	14,26	13,99	13,75
Cs	19,97	19,53	19,18	18,88	18,63	18,41	18,22	18,00	17,89
Ca	8,64	7,99	7,50	7,11	6,78	6,51	6,27	6,07	5,88
Mg	5,46	4,96	4,59	4,29	4,05	3,85	3,60	3,45	3,40
Sr	10,54	10,22	9,96	9,75	9,56	9,41	9,27	9,15	9,04
Ba	14,90	13,89	13,11	12,48	11,96	11,53	11,15	10,82	10,52
Zn	7,23	6,76	6,40	6,11	5,85	5,54	5,25	5,00	4,80
Al	12,81	11,51	10,55	10,15	9,85	9,60	9,38	9,15	8,95
Mn ²⁺	8,86	7,99	7,32	6,81	6,40	6,06	5,76	5,51	5,29
Fe ²⁺	7,99	7,51	7,14	6,84	6,60	6,35	6,15	6,00	5,90

где $R_{ок}$ — расчетная величина рефракции оксида, R_0 — рефракция оксида для молекулярного состояния; k — координационное число металла в изучаемой структуре дисперсного минерала; коэффициент b равен 0,4; 0,3 и 0,2 для металлов II-III, IV и V-VI периодов, соответственно [90, 102].

Для рефрактометрического определения координационного числа (k) металла в структурах мелкодисперсных силикатов расчет должен осуществляться в три этапа.

На первом этапе по формуле (2) находятся величины $R_{ок}$ металла для всех значений k от 4 до 12. Эти величины для ряда распространенных металлов, а также необходимые для их определения значения R_0 и коэффициент b приведены в табл. 3.13 и 3.14. Величины R_0 и b для всех оксидов найдены по формуле (3.14). Для силикатных структурных мотивов могут быть использованы интерполированные значения из таблицы 3.15. При исследовании оксидов металлов, отсутствующих в табл. 3.14 и 3.15, необходимо иметь одно значение $R_{ок}$, экспериментальное или рассчитанное аддитивно, с известной координацией металла, как в случае Rb, Cs и Zn. По этой величине находится R_0 по той же формуле (3.14), в то время как значение b принимается априорно, как указано выше из анализа Периодической системы. После определения R_0 расчет не-

обходимых табличных величин $R_{ок}$ для разной координации не представляет трудности.

Таблица 3.15.

Аддитивные рефракции кремнезема для разных структурных мотивов

Формула соединения	Силикатный структурный мотив	$N_{ср}$	Плотность	$R_{экс}$	$R_{ад}$ SiO ₂
$3Ca^6O \cdot 3SiO_2$	3-членные кольца	1,632	2,905	41,73	6,52
$2Mg^6O \cdot SiO_2$	Изолированные тетраэдры	1,652	3,216	16,03	7,22
$Li_2^4O \cdot Al_2^4O_3 \cdot 8SiO_2$	Слабоволнистые слои	1,510	2,40	76,33	7,32
$Ba^9O \cdot 2SiO_2$	Волнистые слои	1,6135	3,71	25,51	7,06
$2Ca^8O \cdot Al_2^4O_3 \cdot SiO_2$	5-членные кольца	1,6635	3,04	33,44	7,28
$2Ca^8O \cdot Mg^4O \cdot 2SiO_2$	5-членные кольца	1,636	2,95	33,12	7,28
$Li_2^4O \cdot 2SiO_2$	Волнистые слои	1,551	2,454	18,98	6,80

Второй этап расчета заключается в определении аддитивной рефракции оксида исследуемого металла $R_{ад}$ по разности между экспериментальным значением рефракции соединения $R_{экс}$ и суммой рефракций остальных оксидов, входящих в его состав. Указанная сумма включает как экспериментальные значения рефракции оксидов, так и рассчитанные аддитивным путем. При расчете суммы рефракций остальных оксидов в силикатах используются значения R SiO₂ с учетом структурного мотива и сингонии (табл. 3.10 и 3.14). Значение R SiO₂ для нятичленных колец, определенное по $R_{экс}$ геленита и окерманита (табл. 2.10), хорошо согласуется с $R_{экс} = 7,28$ кеатита – модификации SiO₂ с тем же мотивом, что свидетельствует о правомерности использования значений $R_{экс}$ полиморфных разновидностей SiO₂ для рефрактометрических расчетов.

Третий этап — сравнение найденного значения $R_{ад}$ исследуемого металла с рядом табличных значений $R_{ок}$ того же оксида для разных значений k для определения координационного числа металла в изучаемом соединении.

С использованием данных вышеприведенных таблиц осуществлена проверка метода определения координационного числа k на основе сопоставления экспериментального значения $R_{экс}$ соединения с рассчитанным аддитивно как сумма рефракций составляющих оксидов ($R_{ад}$). В табл. 3.15 представлены результаты проверки для 18 силикатов и алюмосиликатов различных металлов, у которых [1–10] известны структуры, показатели светопреломления $N_{ср}$ и плотности d . При расчете суммарных значений $R_{ад}$ использовались как экспериментальные, так и аддитивные значения оксидов металлов и SiO₂. Кроме того, вводили поправку на взаимодействие оксидов.

В таблице 3.15 приведены результаты расчета по трем вариантам, в первом из которых расчет проводили в соответствии с реальной структурой соединения; в двух последних – при изменении координационного числа какого-либо из оксидов.

Разность между значениями $R_{экс}$ и $R_{ад}$ соединения (ΔR) при расчете по первому варианту для 11 из 18 соединений имеет минимальное значение в сравнении со значениями ΔR при расчетах по другим вариантам. Величина ΔR равна в среднем 1,1% при

колебаниях от 0 до 3,2 %. Из этих результатов следует, что в случае минимальных значений ΔR точность определения k составляет $\pm 0,5$; в остальных случаях ± 1 .

Таблица 3.15.

Результаты проверки точности метода

Соединение	Мо- тив	R SiO_2	$R_{экс}$	Вариант 1			Вариант 2		Вариант 3	
				$R_{ад}$	ΔR	ΔR %	k_{Me}	$\Delta R'$	k_{Me}	ΔR "
$Ca^8O \cdot Mn^6O \cdot 2Si^4O_2$	Цепи	7,10	27,96	27,81	0,15	0,5	Ca^7	0,32	Ca^9	0,43
$Ca^8O \cdot Fe^6O \cdot 2Si^4O_2$	Цепи	7,10	28,22	27,86	0,36	0,8	Ca^7	0,04	Ca^9	0,64
$2Fe^6O \cdot 2Si^4O_2$	Цепи	7,15	27,80	28,26	0,46	1,6	Fe^5	1,36	Fe^7	0,02
$Na_2^8O \cdot Fe_2^6O_3 \cdot 4Si^4O_2$	Цепи	7,10	56,16	56,42	0,26	0,4	Na_2^7	0,49	Na_2^9	0,07
$Ba^{12}O \cdot 2Be^4O \cdot 2Si^4O_2$	Цепи	7,15	31,08	31,20	0,12	0,4	Ba^{10}	0,73	-	
$2Mn^6O \cdot Si^4O_2$	Цепи	7,05	21,28	21,55	0,27	1,2	Mn^5	1,63	Mn^7	0,73
$2Fe^6O \cdot Si^4O_2$	Цепи	7,05	21,35	21 17	0,30	1,4	Fe^5	0,60	Fe^7	0,74
$Ca^6O \cdot Mn^6O \cdot Si^4O_2$	Цепи	7,05	21,56	21,72	0,15	0,7	Ca^5	0,66	Ca^7	0,23
$Ca^6O \cdot Mg^6O \cdot Si^4O_2$	Цепи	7,05	18,37	18,95	0,58	3,2	Ca^5	1,05	Ca^8	0,13
$\gamma\text{-}2Ca^6O \cdot Si^4O_2$	Цепи	7,05	22,19	21,87	0,32	1,4	Ca^5	0,21	Ca^8	0,71
$\beta\text{-}2Ca^{6,8}O \cdot Si^4O_2$	Цепи	7,05	21,87	21,16	0,71	3,2	Ca^6	0	Ca^8	1,42
$2Zn^6O \cdot Si^4O_2$	Цепи	7,05	14,57	14,41	0,16	1,1	Zn^4	0,96	$Zn^{4,6}$	0,64
$2Be^4O \cdot Si^4O_2$	Цепи	7,21	13,67	13,67	0	0	-	-	-	-
$3Be^4O \cdot Al_2^6O_3 \cdot 6Si^4O_2$	Коль ца	7,51	65,91	65,25	0,66	1,0	Al^4	1,58	-	-
$Ca^7O \cdot Ti^6O_2 \cdot Si^4O_2$	Слои	7,10	27,24	27,31	0,07	0,2	Ca^6	0,46	Ca^8	0,25
$Ba^8O \cdot Fe^4O \cdot 4Si^4O_2$	Слои	7,17	49,07	48,42	0,65	1,3	Ba^6	0,55	Ba^9	1,04
$K_2^{12}O \cdot Al_2^4O_3 \cdot 4Si^4O_2$	Кар- кас	7,50	52,72	53,29	0,59	1,1	K^{10}	1,16	Al^6	1,68
$2Li_2^{4,5,6}O \cdot Si^4O_2^*$	*Кар- кас	7,15	17,29	17,44	0,15	0,9	Li^4	0,58	Li^5	0,44
Среднее					0,33	1,1				

*Для $2Li_2^{4,5,6}O \cdot Si^4O_2$ в реальной структуре по данным [9] осуществляется следующее распределение катионов: $1,5 Li_2^4O \cdot 0,34 Li_2^5O \cdot 0,16 Li_2^6O \cdot Si^4O_2$

Таким образом, использование расчета рефракций оксидов по предложенной формуле и затем аддитивного расчета позволяет определить координацию катионов в кислородных соединениях. Предположить тип структурного мотива, его изменение или идентичность возможно при анализе графиков показателя преломления, плотности и рефракции, показанных в разделе 1 и 2, когда меняется один из катионов подгруппы.

Приемы структурной рефрактометрии должны быть применены в определенной последовательности с целью повышения достоверности выводов о структурных мотивах, координационных числах катионов и типе химических связей. Примерная последовательность приемов показана в таблице 3.17.

Данные химического анализа изучаемых дисперсных минералов всегда пересчитываются на кристаллохимическую формулу. Поэтому рационально первым применить

простейший кристаллохимический прием, позволяющий ограничить выбор радикала, т. е. главного структурного мотива. Можно рассчитать величину отрицательного заряда на 1 атом Me в радикале, которая фиксирована, и получить критерий для оценки вероятности существования того или иного радикала.

В кристаллохимии для определения характера конденсации полиэдров в мотиве используется число атомов кислорода, приходящихся на 1 атом Me в кремнекислородном радикале [3, 4, 42, 96-98].

Таблица 3.17.

Последовательность использования приемов структурной рефрактометрии для дисперсных фаз

Прием	Наблюдения под поляризационным микроскопом	Возможные определения
1	Замер среднего показателя преломления или кристаллооптическое изучение	Контроль чистоты продукта Предположения о структурных мотивах и связях
2	Расчет заряда возможных радикалов	Тип главного структурного мотива
3	Изучение эффекта оптической смешимости	Тип структурного подобию
4	Построение кривых показателей преломления, плотности и рефракции для серии соединений-аналогов или фаз переменного состава	Тип главного структурного мотива; тип морфотропного перехода; изменение КЧ катионов; появление металлических связей
5	Изучение морфологии зерен и спайности; сопоставление с оптической ориентировкой	Направления цепочек непрерывных сильных связей; плотные атомные плоскости
6	Построение графика показателя преломления для соединения и составляющих его оксидов (для оксидов и силикатов)	КЧ катионов и структурные мотивы
7	Определение на диаграмме поляризуемости точки соединения	Преобладающий тип химической связи, дополнительные связи
8	Построение структурной модели	Выбор структурного варианта главного структурного мотива, КЧ катионов

В работе [96] приведены таблицы различных величин зарядов для разного типа силикатных и иных радикалов. Совпадение величин заряда с табличными данными укажет на вероятность этого мотива в структуре. Этот прием рационально использовать первым. Далее можно использовать графические приемы. Так, весьма полезным является построение диаграмм зависимости плотности, показателя преломления и рефракции от колебаний химического состава, что также поможет в выводах о сохранении или изменении структурного мотива при смене щелочных и щелочноземельных катионов. Целесообразно экспериментальным путем менять содержание одного из катионов второстепенного мотива и строить диаграммы изменения плотности и показателя преломления с целью выявления твердых растворов, что также поможет в определении главного структурного мотива и координации катионов. Следующим приемом является использование диаграмм связи показателя преломления с суммарной поляризуемостью

или плотностью поляризуемости с целью определения возможности образования металлоидных связей в структуре минерала или порошкообразного соединения. Если используется диаграмма связи показателя преломления с плотностью упаковки атомов в структуре, можно проверить соответствие с полями поляризуемости, как показано выше в разделе 3.2. Этот прием выявляет наличие связей, дополнительных к ионно-ковалентным.

Если размерность порошка допускает проведение кристаллооптических измерений – оптической ориентировки показателей преломления, замера показателей преломления, можно эти данные использовать для построения структурных моделей и провести расчеты поляризуемости с использованием методики, которая изложена далее в главе 4.

Глава 4. МЕТОД СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛООПТИКИ ДЛЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Конечной целью рефрактометрических приемов является построение и проверка структурной модели нового соединения. В структурной модели должны учитываться как ориентация связей в полиэдре, так и соединения полиэдров в архитектурный мотив.

Структурную модель минерала и химического соединения можно представить как сочетание главного структурного мотива с одним или двумя второстепенными архитектурными мотивами. Под главным мотивом подразумевается архитектурный рисунок атомов с сильными химическими связями (для оксидов и силикатов — более ковалентными) и более низкой координацией катионов (Si-O_4 , Al-O_4 , Fe-O_4 , C-O_3). Мотивом с сильными связями может быть рисунок связей Me-Me . Второстепенный мотив образован атомами с преимущественно ионными связями и более высокими значениями k (Al-O_6 , Ca-O_{8-12}). Один из второстепенных мотивов может быть образован водородными связями. Взаимодействие мотивов разного направления с разными химическими связями определяет как ориентировку показателей преломления, так и морфологию зерен и кристаллов. Изучение порошка из зерен размером от 20 нм и более под поляризационным микроскопом позволяет провести полный кристаллооптический анализ, установить сечения плоскостей спайности, изучить морфологию зерен и оптическую ориентировку показателей преломления.

Для анизотропных кристаллов взаимосвязь структурного мотива и оптической ориентировки установлена в качественном виде давно [13, 23, 82]. В этой проблеме остаются нерешенными следующие вопросы: 1) какие из химических связей в конкретном случае будут определять направления наибольшего и наименьшего показателей преломления кристалла; 2) какими особенностями структурных мотивов определяется разнообразие взаимоотношений морфологии и оптической ориентировки кристаллов; 3) как осуществить структурный прогноз по показателям преломления и их ориентировке в кристалле. В этой главе осуществляется попытка ответить на эти вопросы.

4.1. СВЯЗЬ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ С НАПРАВЛЕНИЕМ СТРУКТУРНЫХ МОТИВОВ

И. Костов [53, 54] установил, что статистически наиболее часто проявляющийся габитус минералов коррелирует с отношением параметров ячейки, что отражает влияние структуры кристаллов. Р. Hartman [182] показал влияние цепочек сильных химических связей на формирование граней кристалла, более детально — на примере корунда. Кристаллографы показали [159], что внешняя форма кристалла во время роста меняется при изменении внешних условий, но в пределах, определяемых структурой кристалла [14]. При реальном кристаллообразовании имеет место совместное влияние внутреннего фактора и среды на морфологию кристалла/

Влияние структурно-химических характеристик соединения на проявление габитуса зерен и кристаллов можно выразить количественно. Для этого необходимо рассчитать проекции связевых цепочек разного типа на минералах с известной морфологией по кристаллографическим направлениям, отделив их от атомных остовов. Подобный «остовно-электронный подход» развивает в настоящее время В.В.Зуев [45, 46]. Автором вначале были выбраны кислородные соединения состава ABX_n , не содержащие металлов d-подгрупп. Расчеты проекций цепочек связей проводились отдельно для химических связей разного типа. Так, известно, что в мотивах октаэдров и полиэдров $Me-O_n$ преимущественно ионный тип связи (степень ковалентности $c < 40\%$). В пределах тетраэдров и треугольников $c > 45\%$.

Влияние цепочек химических связей какого либо (j -того) типа можно выразить количественно через расчет проекции связевого вектора в анализируемом направлении t (А, В или С). Для этого необходимо знать длины связей и значения углов θ между направлением связи и кристаллографической осью. Для связей одного типа можно вычислить усредненное значение угла между направлением связей и кристаллографической осью (θ_{jt}) в пределах одного полиэдра, что показано для различных полиэдров в таблицах Приложения 2. В Приложении 3 приведены средние углы связей в структурных мотивах из различных полиэдров.

Сравнение этих величин для осей А, В, С отразит ориентацию цепочки связей в пространстве. Детально формулы для расчета углов θ_{jt} по атомно-связевым рядам в направлениях А, В и С показаны в Приложении 3 для 50-ти структур бинарных и тройных соединений оксидов, силикатов, карбонатов, сульфатов и некоторых галогенидов.

Зная количество А связей j -го типа в элементарной ячейке можно рассчитать среднее количество связей в одном направлении A/N_{jt} , если задать число связевых рядов N_{jt} . Используя значения радиусов атомов, проекцию вектора связевой цепи P_{jt} найдем по формуле

$$P_{jt} = -r_j \cos \theta_{jt} A / N_{jt} \quad (4.1)$$

В таблице 4.1 приведены результаты расчетов P_{jt} для кальцита, арагонита, андалузита, оливина, турмалина и берилла. Для расчетов выбраны минералы, в структуре которых наблюдаются два противоположно направленных архитектурных мотива из полиэдров, внутри которых действуют связи преимущественно ковалентные ($c > 40\%$) или преимущественно ионные ($c < 40\%$). Для этих мотивов приведены значения угла θ_{jt} , наименьшее значение которого указывает направление этого мотива, и проекции связевого вектора P_{jt} , имеющей наибольшее значение в направлении вытянутости мотива. Во всех случаях наибольшие значения P_{jt} совпадают с направлениями вытянутости кристаллов, т.е. указывают статистически преобладающий габитус, и противоположны наибольшим значениям проекций ковалентных связей.

Необходимо заметить, что оптическая ориентировка показателей преломления Ng , Nm и Np в этих минералах не соответствует векторам ионных связей, а совпадает с ориентацией мотива более ковалентных связей. Так, игольчатый и столбчатый габитус кристаллов турмалина, берилла, андалузита и оливина определяется непрерывными цепочками более ионных связей октаэдрического мотива, а ориентация Ng в поперечном сечении иголок – более ковалентными связями Si–O, В–O, образующими изолированные кольца в (001).

Таблица 4.1.

Проекции векторов связевых цепей в структурных мотивах с разной долей ковалентности (c) связей

Минерал	Оси	Мотив	$c \%$	θ_{jt}	N_{jt}	P_{jt}
Кальцит	A	CO ₃ –треугольники в (001)	>45	40	6	2,87
	C			90	18	0
	A	Каркас из полиэдров CaO ₆	<45	56	36	1,31
	C			53	36	1,41
Арагонит	A	CO ₃ –треугольники в (001)	>45	50	8	1,26
	B			40	12	0,96
	C			90	12	0
	A	Цепи CaO ₉ C в каркасе	<45	56	20	2,37
	B			72	28	0,3
	C			42	24	2,60
Андалузит	A	Сетка полиэдров AlO ₅ и SiO ₄ в (001)	>45	57	24	1,41
	B			56	30	1,16
	C			60	24	0,89
	A	Колонки полиэдров AlO ₆ C	<45	63	20	1,05
	B			50	20	1,33
	C			57	8	3,16
Оливин	A	Острова SiO ₄	>45	53	16	0,98
	B			59	16	0,84
	C			62	12	1,02
	A	Колонки полиэдров MgO ₆ C	<45	54	48	1,25
	B			58	40	1,35
	C			58	20	2,70
Берилл	A	Каркас SiO ₄ и BeO ₄	>45	63	24	2,51
	C			52	36	1,71
	A	Острова AlO ₆		54	21	1,23
	C			58	9	3,13
Турмалин	A	Кольца SiO ₄ и BO ₃ в (001)	>45	45	24	1,40
	C			75	32	0,51
	A	Цепи C полиэдров AlO ₆ и NaO ₉ , кольца MgO ₆ в (001)	<45	58	36	1,38
	C			53	27	2,17

В андалузите и оливине столбчатый габитус кристаллов согласуется с направлениями колонок октаэдров, что подтверждено расчетами P_{jt} (табл. 4.1), а с положением сетки SiO₄ и AlO₅ –полиэдров в (001) согласуется ориентировка показателей преломления N_g и N_m .

В структуре арагонита ионные связи Ca–O образуют меньший угол с осями C и A, поэтому $P_C > P_A \geq P_B$. Под влиянием этого соотношения формируется игольчатый габитус арагонита. Ковалентные связи C–O могут оказать влияние на морфологию только в направлении оси B, но оно несущественно (табл. 4.1).

Факторы, отражающие влияние среднего угла связей в направлении t и количества этих связей, конкурируют между собой при вычислении усредненного значения угла θ_{jt} , действуя противоположно. Влияние каждого из этих факторов показано на результатах расчета для минералов, содержащих связи одного типа (табл.4.2) . Так, в

структуре β -кварца $\theta_C > \theta_A$ при одинаковом значении N_A и N_C и формируется столбчатый облик.

Влияние каждого из этих факторов показано на результатах расчета для минералов, содержащих связи одного типа (табл.4.2). Так, в структуре β -кварца $\theta_C > \theta_A$ при одинаковом значении N_A и N_C и формируется столбчатый облик.

Наименьшее значение угла θ_{jt} отражает ориентацию мотива связей в пространстве. Количество рядов характеризует степень непрерывности цепочки: чем меньше число рядов, тем большее число связей образует каждый ряд (цепочку) и тем меньше степень ее прерывности.

Влияние каждого из факторов видно также из расчетов для тридимита и кристобалита (табл.4.2): $\theta_C < \theta_A$ но $N_C > N_A$, что определяет $P_A > P_C$ и таблитчатый по (001) облик кристаллов. Влияние N_C превышает влияние θ_A , также в структуре рутила (табл. 4.2). В этом случае удвоенное число связей (полиэдров TiO_6) в цепи приводит к резкому уменьшению числа N_C и, соответственно, величины P_C , в результате формируется длиннопризматический габитус рутила.

Конкуренция этих двух факторов в одной структуре выражается в меняющемся габитусе кристаллов. Это можно проследить по расчету P_{jt} для корунда (табл. 4.2) и кальцита (табл. 4.1).

Таблица 4.2

Влияние угла связей и количества рядов на расчет проекции
связевого вектора

Минерал	Оси	Мотив	θ_{jt}	N_{jt}	P_{jt}	Габитус
β -Кварц	А	Каркас SiO_4	60	21	0,80	Столбчатый С
	С		55	21	0,91	
Кристобалит	А	Кольца SiO_4 в кар- касе	65	16	0,69	Таблитчатый по (001)
	С		51	20	0,92	
Рутил	А	Цепи TiO_6 С	58	12	0,93	Иглы С
	С		55	8	1,69	
Корунд	А	Кольца AlO_6 в (001)	51	36	2,40	Таблички в (001) или удлинённый С
	С		59	18	3,92	

В структуре кальцита ионные связи $Ca - O$ образуют близкие углы с осями А и С ($\theta_A = 56^\circ$ и $\theta_C = 53^\circ$, соответственно) при одинаковом количестве рядов ($N_A = N_C$), что приводит к близким значениям P_A и P_C , однако $P_C > P_A$. Ковалентные связи $C-O$ оказывают влияние только в плоскости (001), и для них значение P_C имеет нулевое значение (величина $\theta_C = 90^\circ$). Поскольку среда кристаллизации может создать условия для выявления и усиления той или иной цепочки ковалентных или ионных связей, это явление приводит к меняющемуся габитусу кристаллов кальцита – от ромбоэдрического к вытянутому скаленоэдрическому с одинаковой частотой встречаемости. Однако ориентировка показателей преломления кальцита остается постоянной, поскольку она определяется более ковалентными связями $C-O$, больший показатель преломления находится в плоскости (001).

Конкуренция двух факторов θ_{jt} и N_{jt} в структуре корунда (табл. 4.2) также приводит в меняющемся габитусу кристаллов корунда в различной среде кристаллизации.

Направления гидроксильно-водородных связей не оказывают влияния на формирование габитуса кристалла, что подтверждается расчетами проекций их связевых цепочек в брусите и гидрагиллите, диаспоре и бемите (табл. 4.3).

Таблица 4.3.

Расчеты габитуса в минералах с гидроксильными связями

Минерал	Оси	Мотив	θ_{jt}	N_{jt}	P_{jt}	Габитус
Брусит	A	Слои октаэдров	62	4	0,70	Таблитчатый по (001)
	C		53	6	0,60	
	A	Цепи Н–О...Н связей	70	5	0,14	
	C		34	5	0,33	
Диаспор	A	Слои октаэдров	55	12	1,04	Таблитчатый по (010)
	B		56	16	0,84	
	C		59	12	1,16	
	A	Цепи Н–О...Н связей	26	4	0,90	
	B		65	8	0,21	
	C		90	8	0	
Бемит	A	Слои октаэдров	57	16	1,59	Таблитчатый по (010)
	B		63	18	0,61	
	C		57	16	1,59	
	A	Цепи Н–О...Н связей	45	4	0,70	
	B		45	8	0,70	
	C		90	8	0	

Типичные металлические связи в оксидах и силикатах отсутствуют. Однако по спектрам ЯМР в оксидах и силикатах [216], содержащих в значительном количестве Fe, установлено уширение линий за счет обменного взаимодействия Fe – Fe, что в расчетах (табл.4.4).

Таблица 4.4.

Расчеты габитуса для гематита и ильменита

Оси	Мотив	θ_{jt}	N_{jt}	P_{jt}	R*Me–Me
A	Корундовый мотив октаэдров	51	36	2,40	-
C		59	18	3,92	-
A	Кольцевые связи Me–Me	50	8	3,25	2,50
C		85	3	0,40	2,55

* Длина связи Me–Me

Так, в структурном типе корунда для гематита и ильменита характерно взаимодействие Fe – Fe и Fe – Ti. Катионы находятся на расстояниях, равных расстоянию Me – Me в металлах, металлические связи направлены и образуют кольца в плоскости (001), соединяющиеся в непрерывные сетки. Усиление связевых цепочек в (001) приводит к формированию четкого таблитчатого габитуса ильменита и гематита по сравнению с меняющимся габитусом кристаллов корунда (табл. 4.4).

Связевые цепочки гидроксильно-водородных связей влияния не оказывают на морфологию, так как дискретны, но в гидроксидах могут определять ориентировку наибольшего показателя преломления. Этот вывод подтверждается сравнением энергетических характеристик разного типа связей (табл. 4.5).

Таблица 4.5.

Энергии связей и межатомные расстояния

Химическая связь	$E_{ам}$, ккал/моль	Степень ковалентности	R_{Me-An}
Mg–O	239	25	2,11
N–O	217	36	2,10
Na–Br	139	21	2,99
Li–J	128	24	3,00
Ca–O	254	22	2,40
Cd–O	147	33	2,35
Y–O	838	32	2,27
Jn–O	514	43	2,26
Rb–F	170	11	2,81
Na–Cl	153	19	2,82
Li–Br	148	23	2,75
Ag–Cl	124	32	2,78

Последние являются более сильными, но влияние на морфологию будут оказывать в случае их непрерывности. В случае четкой морфологии зерен под микроскопом удлиненные игольчатые зерна указывают на непрерывные связи. Различная форма разрезов зерен свидетельствует о двух конкурирующих направлениях связей и плотных атомных сетках в противоположных направлениях. Последнее часто подтверждается спайностью в двух перпендикулярных направлениях.

Таким образом, анализ проекций связевых цепочек различного типа показывает, что статистически проявляющийся габитус минералов определяется непрерывными (обычно ионными или ионно-ковалентными) связями в структуре, меньше влияют прерывистые металлические и ковалентные связи. В табл. 4.5 приведены данные В. С. Урусова [149] энергий атомизации $E_{ам}$ для бинарных соединений с одним типом структуры и близкими размерами межатомных расстояний R_{Me-An} , но разной степенью ковалентности связей c (оценена по методу электроотрицательностей [9]).

Попарное сравнение данных таблицы показывает, что более ковалентные связи при одинаковых расстояниях Me–An в том же структурном типе имеют меньшую энергию, чем более ионные связи. Поэтому энергия ионных связей проявляется на наибольших расстояниях, это оказывает решающее влияние при росте кристалла и формировании его габитуса.

Микроскопические наблюдения новых порошкообразных веществ, их морфологии и расположения спайных плоскостей покажет ориентацию непрерывных более ионных связей, а определение направления Ng указывает на ориентацию более ковалент-

ных связей. Направления спайности подчеркивают плотно упакованные атомами и связями плоскости и разделяют их.

Таким образом, вышеуказанные данные показывают, что характер структурного мотива в тонко- или мелкозернистом соединении можно предполагать, исходя из данных кристаллооптического анализа, поскольку известен характер связи между морфологией кристалла и структурным мотивом. Для 66 соединений, изученных нами, указанная связь заключается в следующем: 1) цепной мотив отражается в вытянутости кристаллов вдоль оси С, спайности в этом направлении, положительном знаке удлинения, ясной или высокой анизотропии; 2) кольцевой – таблитчатом, гексагональном или псевдогексагональном габитусе кристаллов, совершенной спайности, преимущественно в плоскости, перпендикулярной оси с, отрицательном знаке удлинения, невысокой или слабой анизотропии; 3) слоистый – в весьма совершенной спайности в направлении, перпендикулярном оси С и характерном облике зерен под микроскопом, когда присутствуют неровные изотропные пластины и чешуйки с высокой анизотропией; 4) минералы с однородной структурой характеризуются кубической или псевдокубической низкой сингонией, изометричным обликом зерен со слабой или отсутствующей анизотропией.

4.2. ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОТ ОРИЕНТАЦИИ СТРУКТУРНЫХ МОТИВОВ

При строгом решении поставленной задачи необходимо иметь в виду оптическую ориентировку, определяемую показателями преломления, экстраполированными на бесконечную длину волны. Поскольку в обычной практике минералы исследуют в пределах видимой области спектра, необходимо отделить кристаллы со значительным влиянием дисперсии света. Критерием, указывающим на первостепенное влияние дисперсии при ориентировке показателей преломления, принято равенство (или даже превалирование) дисперсии двупреломления минерала одному из частных двупреломлений (минимальному). Такая картина наблюдается для ряда кристаллов неорганических соединений, меняющих свою оптическую ориентировку в пределах видимой области спектра.

Объекты для расчетов (50 минералов и неорганических соединений) были выбраны из числа соединений, не испытывающих влияния дисперсии, принадлежащих к 20 структурным типам: рутила (5 минералов), вюртцита (3 соединения) гидроксита, β -кварца, α -кристобалита, корунда, бёмита—лепидокрокита, диаспора, кальцита (5 минералов), арагонита (4 минерала), фатерита, барита (4 минерала), ангидрита, шеелита, силлиманита, андалузита, форстерита (3 минерала), мелилита, топаза, HgI_2 , MgCl_2 , CdI_2 , Ca(OH)_2 , KBF_4 , Mg(OH)_2 .

Для расчетов выбраны прозрачные кристаллы с полярным типом связи, для которых приведены в соответствие [39, 83] кристаллографические оси кристалла и элементарной ячейки. Взяты из справочников 50 структурных типов, для которых имеются проекции структур (некоторые проекции показаны на рис. 4.1 – 4.6). По координатам атомов были построены недостающие проекции структур (две проекции для каждой

структуры). Границы элементарных ячеек были сдвинуты таким образом, чтобы все входящие в ячейку атомы проявляли истинную кратность.

Таблица 4.6.

Величины минимальных частных двупреломлений и их дисперсий у соединений с меняющейся оптической ориентировкой

Соединение	Двупреломление	Дисперсия двупреломления	Соединение	Двупреломление	Дисперсия двупреломления
Брукит	0.125	0.134	Метаторбернит	0.002	0.022
Гётит	0.005	Сильная	Ca ₄ O ₃ (CNS)		
Везувиан	0.002–0,005	Сильная	12,5(H ₂ O)	0,001-0.002	0,056-0,034'
Апофиллит	0,0003–0,002	0,003– 0,006			

При выборе методики расчета анизотропии структуры использовалось понятие атомно-связевого ряда. В пределах элементарной ячейки в направлениях кристаллографических осей исследовались все ряды атомных остовов. Размер атомного остова определялся размером последней заполненной электронной оболочки, который оценивался ионным радиусом с учетом степени ионности связи [168]. В элементарной ячейке определялись связи Me – X, причем для учета всех связей ряды проводились в необходимом случае через середины связей (связевой ряд). Предел действия одного атомно-связевого ряда в плоскости, перпендикулярной направлению ряда, ограничивался диаметром самого большого атомного остова по этому ряду (рис.4.1– 4.6). Таким образом осуществлялся учет эффекта экранирования светового луча [82]. Одни атомно-связевые ряды представляют собой непрерывные цепочки одинаковых или различных связей и атомов, другие – прерывистые цепочки связей. Те и другие могут быть сопоставлены с векторами ПЦС Хартмана [182].

На каждом ряду фиксировались число (p) атомных остовов i -типа (p_i), число связей j -типа (p_j), угол θ_j между направлением j -связи и кристаллографической осью. В пределах элементарной ячейки фиксировалась сумма атомно-связевых рядов в t -направлении (ΣN_t) и предполагалось существование обратно пропорциональной связи значений ΣN_t с величинами главных показателей преломления. Поскольку показатель преломления связан с поляризуемостью атомов, дальнейший расчет производился с учетом поляризуемости атомов по формуле 4.2.

Формулы расчета плотности поляризуемости для 50-ми минералов в направлениях кристаллографических осей приведены в Приложении 3.

Величины α_i и α_j получены через расчет рефракций атомов с учетом ионности связи по методу СС.Бацанова [7-9] со следующим дополнением: учтена доля металлического характера (m) связи по условиям:

$$c+m = 1-i \quad (4.3),$$

где i и c – степени ионности и ковалентности связи [168]. Степень ионности i определена тем же методом (Бацанов, 1976); m рассчитана как делокализованная доля ковалентного электронного облака [7–9, 92, 94]:

$$m = m_c(1-i) \quad (4.4)$$

со степенью делокализации m_e , вычисленной из работы С. С. Бацанова [7].

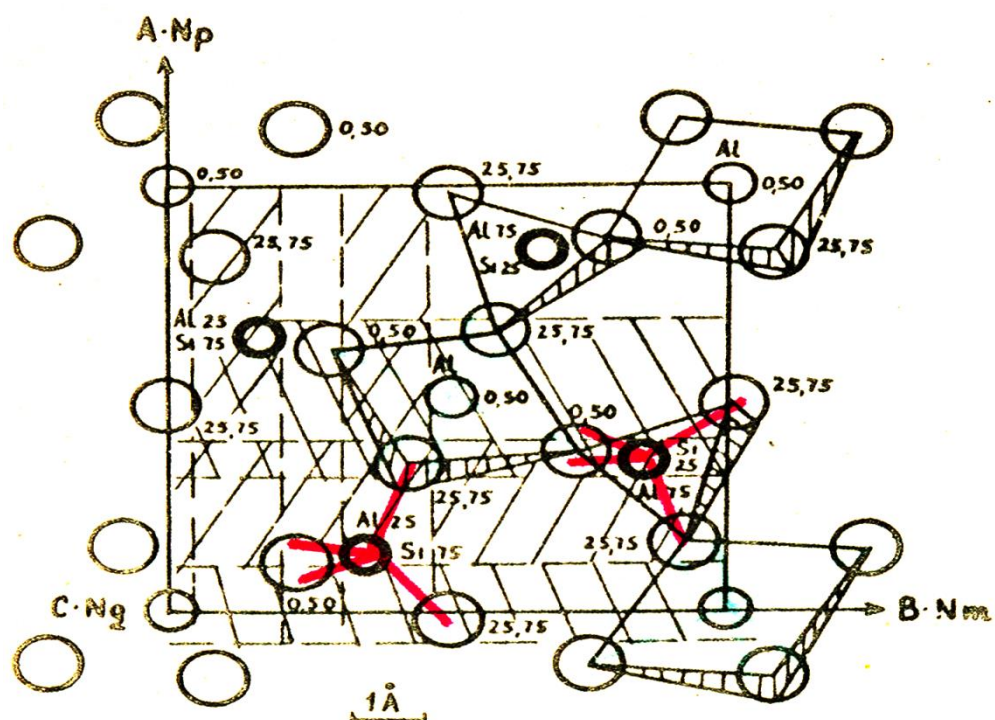


Рис.4.1. Структура силлиманита. Штриховкой выделены атомно-связевые ряды

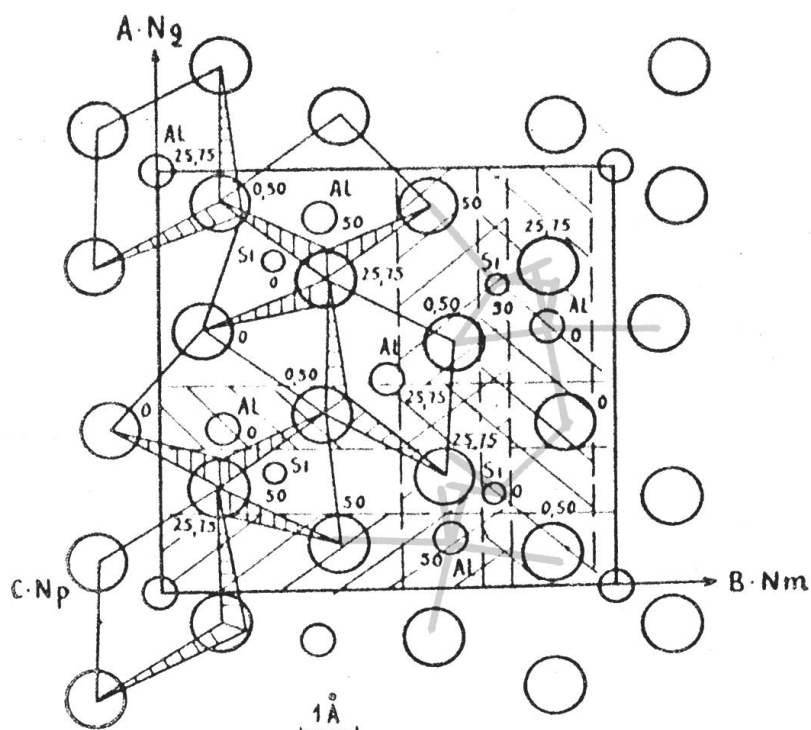


Рис.4.2. Структура андалузита. Показаны атомно-связевые ряды

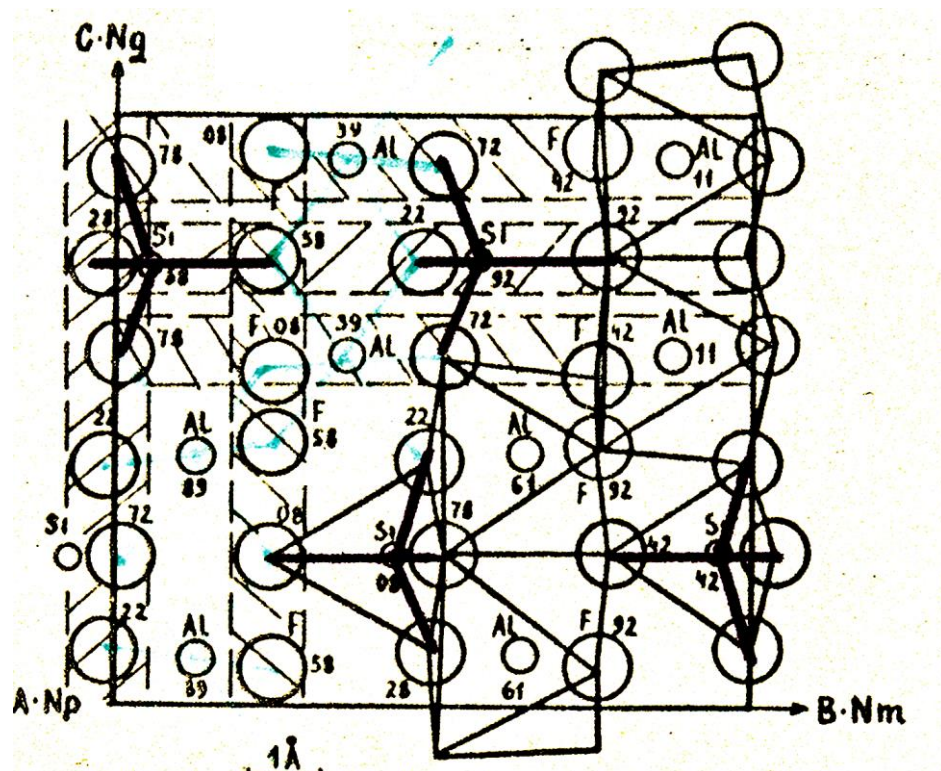


Рис. 4.3. Структура топаза

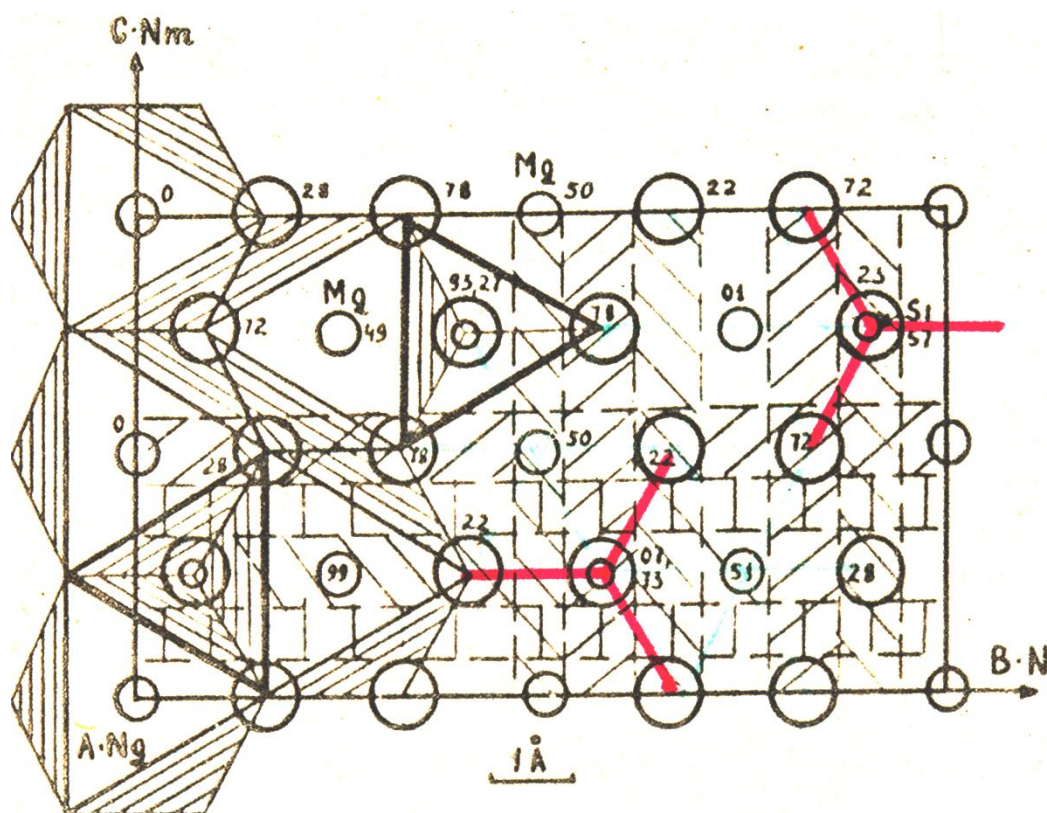


Рис. 4.4. Структура оливина

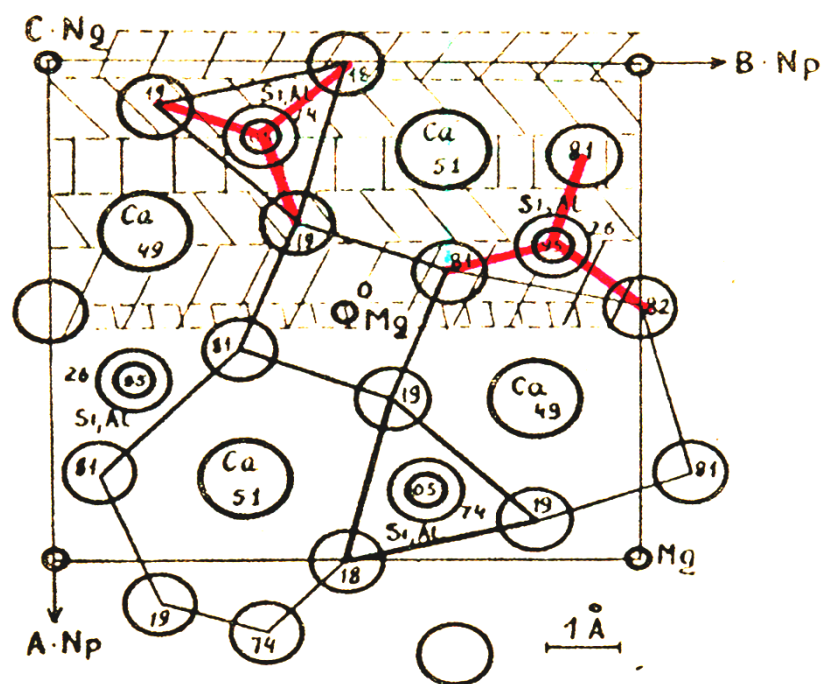


Рис. 4.5. Структура мелилита

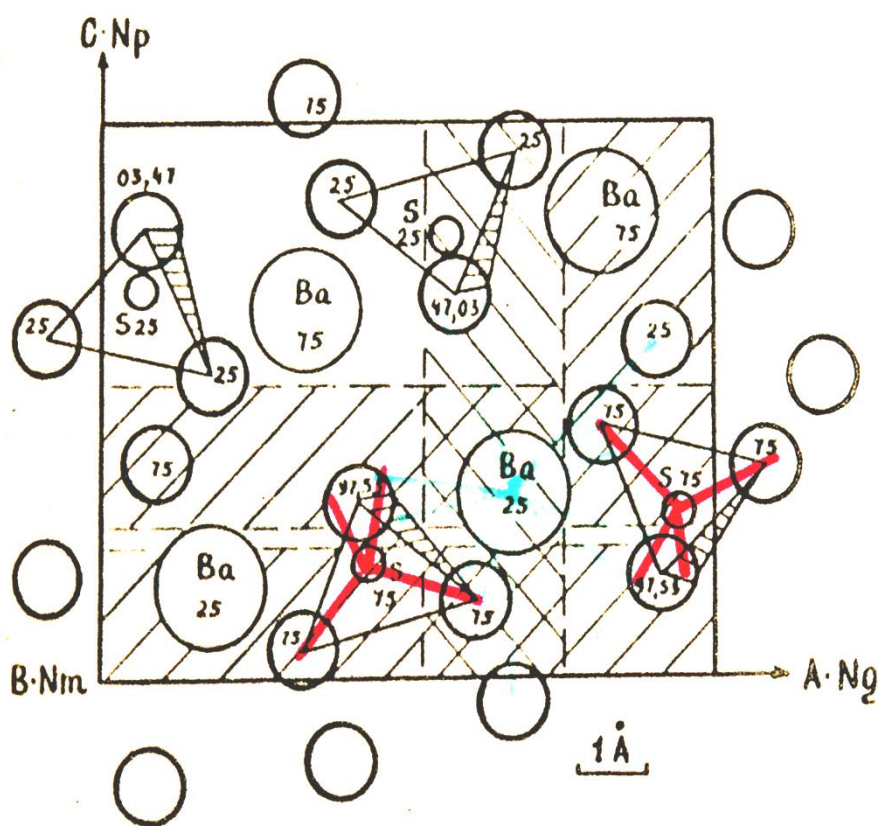


Рис. 4.6. Структура барита

Из рефракций атомов выделены доля рефракции атомного остова и доля рефракции связи. К рефракции остова атома металла отнесены рефракция атома без внешней оболочки и прирост рефракции за счет металлического характера связи, так как последняя характеризует долю электронов, равномерно рассеянных в межатомном пространстве. К рефракции остова атома неметалла отнесены рефракция внутренних оболочек и часть рефракции внешней оболочки, соответствующая доле электронов, не участвующих в связи.

К рефракции связи у атома металла (R_{jMe}) отнесена величина рефракции валентных электронов, у атома неметалла (R_{jX}) – прирост рефракции за счет присоединения «чужих» электронов и доля участия внешней оболочки в осуществлении связи. Полная рефракция связи (R_{Me-X}) определится формулой:

$$R_{Me-X} = (R_{jMe}k_{Me}) + (R_{jX}k_X) \quad (4.5),$$

где k_{Me} и k_X – координационные числа металла и неметалла. Для перехода к поляризуемости величины рефракций умножены на коэффициент $1.6602 \cdot 10^{-24}$. Полученная величина α измерялась в кубических ангстремах \AA^3 .

Значения i , c , m , α_i , α_c по кристаллографическим направлениям t для 50-ти бинарных и тройных соединений представлены в Приложении 1, причем значения поляризуемости связи приведены параллельно длине связи и перпендикулярно ей. Наибольшие значения плотности поляризуемости φ_t соответствуют направлениям показателя преломления Ng , меньшие – направлениям Np для 100% кристаллов (33 минерала).

Величины φ_t плотности поляризуемости по кристаллографическим направлениям безразмерны. Результаты расчетов величин плотности поляризуемости φ_t для всех соединений отражены в Приложении 4.

С целью статистического анализа дополнительно проведены расчеты плотности поляризуемости ряда кислородных соединений. В целом исследовано 40 изоструктурных серий (50 минералов), охватывающих 150 точек показателей преломления (рис. 4.7). На диаграмме (рис. 4.7) экспериментальные величины показателей преломления сопоставлены с величинами расчетной плотности поляризуемости.

Диаграмма рассеяния обработана методами корреляционного анализа [37, 122, 125]. Величина корреляционного поля (более 100 точек) позволяет считать, что распределение случайных величин подчиняется нормальному закону. Линейная корреляционная связь между значениями φ_t и Ng , Nm и Np не имеет места, так как вычисленный коэффициент линейной корреляции близок к нулю: 0.0002. Вычисление корреляционных отношений, характеризующих тесноту нелинейной статистической зависимости показателей преломления и Ng , Nm , Np от φ_t привело к величинам 0.72 и 0.73 соответственно. Близость значений корреляционных отношений между собой указывает на то, что величины показателей преломления и плотностей поляризуемости в направлениях кристаллографических осей связаны монотонной функциональной зависимостью. Степени 0.72 и 0.73 приближения к строго функциональной связи (рис. 4.5) характеризуют степень учета факторов, определяющих главные показатели преломле-

ния. Сопоставлено 75 разностных значений φ_i со значениями соответствующих двупреломлений в плоскостях кристаллографических осей AC , BC и AB .

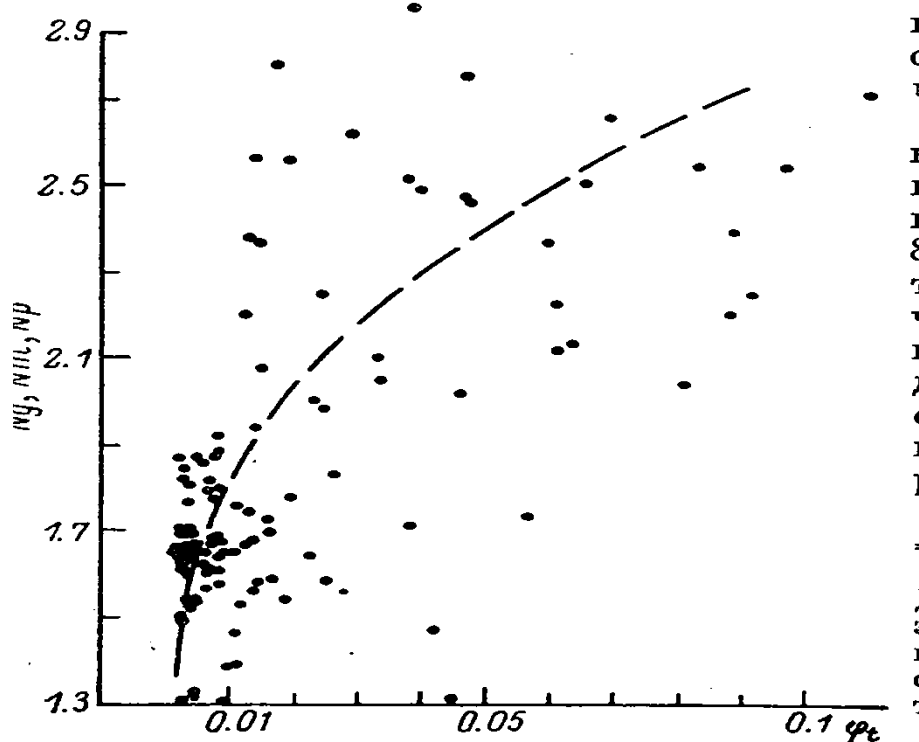


Рис. 4.7. Диаграмма рассеяния вычисленных значений плотности поляризуемости в направлениях кристаллографических осей (150 точек) относительно экспериментальных величин показателей преломления для 50 минералов (учтены N_g , N_m , N_p в каждом минерале).

Обработка этой зависимости методом корреляционного анализа указывает на существование линейной корреляции с коэффициентом 0.81, находящимся в доверительном интервале 0.73 – 0.89. Следовательно, метод расчета электронной поляризуемости для анизотропных кристаллов, показанный выше, применим для решения прямой задачи вычисления оптической ориентировки по известной структуре.

Предложенная методика анализа анизотропии структуры по формуле (4.1) позволяет выявить, какие связи вносят существенный вклад в плотность поляризуемости по данному направлению. Очевидно, что вклад какой-либо связи прямо пропорционален величинам a_j , p_j , а также косинусу среднего угла между направлениями связей данного типа и направлением кристаллографической оси ($\cos \theta_{jcp}$) и обратно пропорционален числу атомно-связевых рядов и величине объема элементарной ячейки ($\Sigma N_i V$). Для проверки влияния разных структурных мотивов использованы четыре структуры (рис. 4.1–4.4 с разной ориентировкой структурных мотивов).

Проведены расчеты величин p_j , θ_j и N_i в пределах двух групп структурных мотивов:

- 1) треугольные и тетраэдрические мотивы с валентными усилиями связи $W/k = 4/3 - 3/4$,
- 2) октаэдрические мотивы с $W/k = 1/2 - 1/3$ и мотивы координационных полиэдров с $k = 8 - 12$ и W/k , равным от $1/6$ до $1/12$ (табл. 4.7). Сильнейшие по валентному усилию и поляризуемости тетраэдрические мотивы S, B, Si, Al–O₄ и треугольники N–O₃ и C–O₃, образующие прерывистые цепочки связей, преобладают над влиянием непре-

рывных цепочек связей Ca, Mg и Al в октаэдрических мотивах и влиянием координационных полиэдров с большими значениями k .

Таблица 4.7

Характеристика связевых рядов с разным валентным усилием связи

Минерал	Оси ABC	Ng Nm Np	Связи с W/k $> 1/2$			Связи с W/k $< 1/2$			Для ячейки		
			p_j	θ_j	N_t	p_j	θ_j	N_t	$\Sigma\alpha$	ΣN_t	$\varphi_t \cdot 10$
Андалузит	A	1.645	5	26	24	1	50	24	104.340	70	0,440
	B	1.639	5	55	30	1	50	24	90.331	70	0,380
	C	1.634	2	35	26	2	40	16	92.226	70	0,390
Арагонит	A	1.681	2	30	8	2	51	20	59.013	44	0.538
	B	1.685	3	40	12	1	20	28	58.808	44	0.596
	C	1.530	0	90	12	1	50	24	52.997	54	0.437
Авогадрит	A	1.3247	2	50	8	2	60	44	53.077	53	0.365
	B	1.3245	2	35	12	4	28	24	56.973	48	0.363
	C	1.3239	1	34	16	2	60	32	53.445	68	0.283
Диаспор	A	1.750	3*	48	8	1**	25	24	46.993	32	1.251
	B	1.722	3*	50	8	2**	60	20	43.630	20	1.859
	C	1.702	0*	90	0	2**	36	8	44.364	40	0,945

Примечание: Значения p_j приведены для плотнейшего ряда. Звездочкой обозначены p_j для связей O–H ... O, двумя звездочками – для связей Al–O.

Влияние сильнейших связей в треугольных и тетраэдрических мотивах четко прослеживается по таблице 4.8, где приведены поляризуемости связей α_j и степени их ковалентности в порядке уменьшения – сумма $(c+m)$ %. Принимая, что значение $(c+m)\%$ определяет силу влияния отдельных связей на оптическую ориентировку при условии одинаковых структурных мотивов для этих связей (например, непрерывных цепочек), можно представить относительный порядок расположения большинства известных связей в таблице 4.9.

Таблица 4.8.

Относительный порядок влияния связей на оптическую ориентировку

Полиэдр	α_j	$(c+m)\%$	$m, \%$	W/k	Полиэдр	α_j	$(c+m)\%$	$m, \%$	W/k
SO ₄	2,5	87	0	3/2	AlO ₆	1,0	40	4	1/2
CO ₃	1,9	85	0	4/3	CaO ₆	1,4	22	8	1/3
SiO ₄	1,8	66	0	1	SrO ₉	0,7	20	6	2/9
AlO ₄	1,5	48	35	3/4	SrO ₁₂	0,6	19	5	1/6

Данные таблицы 4.9 показывают, что величина поляризуемости связи определяет ее вклад в величину плотности поляризуемости и коррелирует с суммарной степенью ковалентности и металличности и валентным усилием связи. За степень ковалентности для гидроксильных (O–H) связей принято значение 73% (Бацанов, 2008) и ее поляризуемость рассчитана исходя из координационного числа единицы для водорода. За степень ковалентности для гидроксильных (O–H) связей принято значение 73% (Бацанов, 2008) и ее поляризуемость рассчитана исходя из координационного числа единицы для водорода. При расчете степени ковалентности гидроксильно-водородной (O–H...O)

связи принято значение полусуммы $(c_{OH} + c_{HO}) / 2 = (73 + 0) / 2 = 36.5$, и ее поляризуемость рассчитана исходя из значения $k = 2$. Влияние связи О–Н выше влияния связей в тетраэдрических мотивах, но, так как эта связь не может давать собственные цепочки связей, она только усиливает то или иное направление цепочек других связей. Расчеты показывают, что влияние связи О–Н...О на оптическую ориентировку более ощутимо по сравнению со связями О–Н.

Таблица 4.9

Порядок расположения связей Ме–О по степени уменьшения ковалентности и металличности и влияния на оптическую ориентировку

Координационный полиэдр	$(c+m)$, %	m , %	Координационный полиэдр	$(c+m)$, %	m , %
WO ₄	89	89	BeO ₄	37	19
SO ₄	87	?	ZnO ₄	37	13
CO ₃	85	?	Fe ²⁺ O ₆	34	14
GeO ₆	77	?	Mn ²⁺ O ₆	32	12
O–H	73	?	ZnO ₆	31	13
GeO ₄	69	?	MgO ₄	28	13
SiO ₄	66	?	MgO ₆	25	9
SnO ₆	54	46	CaO ₆	22	8
PbO ₆	49	42	CaO ₈	18	5
AlO ₄	48	37	SrO ₉	20	6
TiO ₆	47	35	SrO ₁₂	19	5
Fe ³⁺ O ₆	44	25	BaO ₉	18	5
AlO ₅	43	29	BaO ₁₂	18	5
AlO ₆	40	24	O–H...O	37	?

Вклад связи О–Н...О в оптическую ориентировку превалирует над вкладом связей октаэдрических мотивов Al–O и Mg–O, но влияние связей в тетраэдрических мотивах зависит от принадлежности атомов к *a*- и *b*-подгруппам Периодической Системы (см. табл. 4.7 и Приложение 6).

Если в одной структуре имеются связи со значительной разницей в величине $(c+m)$, например CO₃ и CaO₆, как в кальците, то их влияние определяется положением в таблице независимо от того, прерывистые или непрерывные цепочки связей они образуют. В этом случае наибольшая величина плотности поляризуемости связей с наибольшей степенью $(c+m)$ определяет направление *Ng*. Если в структуре сочетаются связи, близко расположенные в таблице, например SiO₄, AlO₅ и AlO₆, как в андалузите, то оптическая ориентировка зависит не только от положения связи в таблице, но и наличия непрерывных цепочек связей по направлениям **A**, **B** и **C**, величин p_j и θ_j для разных связей.

В перспективе расчет плотности поляризуемости по формуле (4.2) можно использовать для прогнозирования структурных мотивов минералов неизвестной структуры, представив плотность поляризуемости по какому-либо направлению приближенно в виде суммы вкладов, даваемых цепочками связей разных координационных полиэдров. Наибольшее значение ϕ_i , соответствующее направлению *Ng*, при разных опробованных вариантах суммы вкладов укажет на ориентацию цепочек тетраэдров и

октаэдров в структуре. Таким образом, показатели преломления по осям А, В и С определяются влиянием структурных мотивов, это влияние можно рассчитать по значениям плотности поляризуемости атомов и связей.

4.3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ПО НАПРАВЛЕНИЯМ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ОСЕЙ КРИСТАЛЛА

Для решения обратной задачи прогноза структуры минерала по его оптическим данным методика расчета должна быть максимально стандартизована, упрощена и в то же время способна в большей мере учитывать разного рода химические взаимодействия между атомами. Ниже излагается такая методика.

Для анизотропных кристаллов электронные поляризуемости α_A , α_B и α_C в направлениях кристаллографических осей А, В, С кристалла будут различаться вследствие анизотропии структуры. Для целей структурного прогноза модель кристалла можно представить в виде сочетания нескольких архитектурных мотивов, где главный мотив образован атомами с преимущественно ковалентными связями, второстепенный – атомами с ионными связями. Сочетания катионов и анионов, их связей образуют координационные полиэдры, соединенные вершинами, ребрами или гранями. В структурной модели нужно задать направления каждого мотива и его тип – островной, кольцевой, прерывисто-цепочечный (звенья из 2-6 полиэдров), непрерывно-цепочечный, ленточный и др. Для структурных моделей можно использовать весь набор известных структурных группировок [14, 25, 114], многие из которых представлены в Приложении 3. Архитектурные мотивы оцениваются валентными усилиями связи W/k , где W – валентность, k – координационное число катиона, с граничным значением $W/k = 3/4$ для главного мотива.

Разрабатываемый метод включает расчет α_A , α_B и α_C для каждого мотива отдельно и вычисление их средних значений для кристалла. При этом подразумевается, что наибольшее значение поляризуемости соответствует направлению Ng , наименьшее – направлению Np . Сравнение расчетной и экспериментальной ориентировок Ng , Nm , Np позволит оценить реальность предложенной кристаллохимической модели.

Электронная поляризуемость атомов α_i вычисляется в виде рефракций, как показано выше, с учетом их валентности, степени ковалентности связи (c), координационного окружения катионов и анионов [12, 92, 94, 99, 100]. По предлагаемой методике расчета возможно выделение части поляризуемости, соответствующей внешней электронной оболочке как катиона, так и аниона, участвующих в связи (α_j). Изменения величин поляризуемости α_i и α_j со сменой координационного числа показаны в таблице 4.10 для атомов щелочных и щелочноземельных металлов.

Поскольку методика расчета электронной поляризуемости атомов трудоемка, в Приложении 4 приведены значения поляризуемости атомов и их связей с кислородом в силикатных и оксидных соединениях, полученные при проверочных расчетах для 50 соединений.

Направленность химических связей в структуре играет важную роль при формировании архитектурных мотивов, поэтому выделенное значение α_j должно находиться в соответствии с «суммарным вектором связевой цепи» (по терминологии П. Хартмана [182]), т. е. зависеть от углов связей с осями А, В, С.

Углы связей меняются в зависимости от типа полиэдра и его ориентации в пространстве. В 30-ти структурных типах кислородных соединений детально проанализированы ориентация связей в полиэдрах разного типа, в том числе показанных на рис. 1-6 (см. табл. 4.11). Для кристаллов тетрагональной и гексагональной сингоний указаны углы связей с направлениями D-диагоналей в (001).

Таблица 4.10

Средние значения электронной поляризуемости (α_i) атомных остовов в определенной координации (k) и поляризуемости (α_j) ковалентно-ионных связей для кислородных соединений

Ион, k	α_i	α_i	Ион, k	α_i	α_i	Ион, k	α_i	α_i
Li ⁴	0,3	1,1	Al ⁴	1,6	1,4	Pb ¹²	2,4	1,0
Li ⁶	0,2	1,2	Al ⁶	1,3	1,0	Ti ⁶	5,3	1,8
Be ⁴	0,1	0,7	Ga ⁴	3,4	3,2	²⁺ Fe ⁶	2,0	1,5
Mg ⁴	1,3	1,2	Ga ⁶	2,0	2,4	³⁺ Fe ⁶	2,5	1,8
Mg ⁶	1,0	1,0	C ³	0,3	1,7	²⁺ Mn ⁶	1,9	1,5
Ca ⁶	1,5	1,1	Si ⁴	0,9	1,9	W ⁴	3,9	4,3
Ca ⁸	1,8	1,0	Si ⁶	0,8	1,5	P ⁴	0,7	2,1
Si ⁹	2,3	0,8	Ge ⁴	5,4	1,2	O ³	1,6	-
Si ¹²	2,2	0,6	Ge ⁶	4,6	0,6	O ⁴	1,4	-
Ba ⁹	2,5	1,5	Sn ⁶	6,3	1,1	F ³	2,0	0,5
Ba ¹²	2,4	0,8	Pb ⁶	3,6	1,5	H...O	0,1	0,8
Zn ⁶	1,6	1,4	Pb ⁹	3,0	2,6	H-O	0,1	1,4

По связевому ряду нужно знать средние значения углов связей (θ_{jt}) для полиэдров разной ориентации. Некоторые значения для оксидных и силикатных структурных мотивов, вычисленные из данных для определенных минералов, приведены в таблице 4.11 и детально показан расчет в Приложениях 3 и 4.

В таблице 4.11 отражены результаты расчета θ_{jt} для тетраэдров 12-ти ориентаций, октаэдров 9-ти ориентаций, треугольников, гантелей, 5-ти, 8-ми, 9-ти и 12-ти вершинников, полученные из анализа проекций соответствующих структур. Эти данные используются для расчетов по формуле (4.2).

Расчет поляризуемости в каждом из моделируемых мотивов производится по формуле:

$$\alpha_t = (\sum \alpha_i p_i + \sum \alpha_j p_j \cos \theta_{jt}) / N_t \quad (4.6)$$

где α_i и α_j – поляризуемости атомов и связей, p_i и p_j – их количества, θ_{jt} – усредненное значение угла между векторами связей и осевым направлением t , N_t – количество атомно-связевых рядов в направлении t . Величина θ_{jt} меняется в зависимости от ориентации полиэдра MeO_n в структурном мотиве и количества полиэдров данной ориентации по направлению t . В случае островного мотива структурная плотность и поляризуемость определяются только значением косинуса угла θ_{jt} .

Повторяемость полиэдров в определенном направлении вызывает уплотнение атомно-связевых рядов, но их количество в пределах элементарной ячейки становится меньше, чем в перпендикулярном направлении. Количество атомов и связей (p_i, p_j), количество атомно-связевых рядов N_i в элементарной ячейке отражают тип структурного мотива и является одной из наиболее важных величин, определяющих структурную плотность атомов и их связей по данному направлению. Значение N_i зависит как от ориентации полиэдра, так и от числа полиэдров в цепочке.

Поэтому величина N_i по разным направлениям отражает ориентацию мотива, так же как значения $\cos \theta_{ji}$ отражают ориентацию полиэдра.

Таблица 4.11

Средние углы между векторами связей и кристаллографическими направлениями A, B, C в полиэдрах разной ориентации

Структурный тип	Полиэдр	θ_{ji} (град)			Структурный тип	Полиэдр	θ_{ji} (град)		
		A	B(D)	C			A	B(D)	C
Бемит	HO ₂	90	45	45	Андалузит	AlO ₆	63	55	57
Диаспор	HO ₂	28	63	90	Силлиманит	AlO ₆	53	58	60
Арагонит	CO ₃	50	40	90	Корунд	AlO ₆	51	50	59
Кальцит	CO ₃	40	40	90	Бемит	AlO ₆	57	38	85
Фатерит	CO ₃	31	90	59	Диаспор	AlO ₆	55	56	59
β-ридимит	SiO ₄	63	59	52	Топаз	AlO ₆	53	54	62
β-Кварц	SiO ₄	60	60	55	Оливин	MgO ₆	50	63	58
α-Кристаллит	SiO ₄	65	57	51	Брусит	MgO ₆	62	55	53
Оливин	SiO ₄	53	59	62	Рутил	TiO ₆	58	67	55
Топаз	SiO ₄	57	53	64	Ангидрит	SO ₄	55	61	63
Андалузит	SiO ₄	59	56	72	Барит	SO ₄	56	62	57
Силлиманит	SiO ₄	47	71	61	Мелилит	CaO ₈	57	48	56
Мелилит	SiO ₄	62	63	47	Шеелит	CaO ₈	67	68	54
Мелилит	MgO ₄	54	55	57	Фатерит	CaO ₈	63	51	58
Шеелит	WO ₄	53	66	60	Арагонит	CaO ₉	54	72	66
Вюртцит	ZnS ₄	63	59	52	Барит	BaO ₁₂	61	54	57
Андалузит	AlO ₅	56	56	63					

После выбора расчетных формул для архитектурных мотивов всех связей значения p_i и p_j корректируются в соответствии со стехиометрией исследуемого соединения.

В 30-ти структурных типах кислородных соединений детально проанализированы ориентация связей в полиэдрах разного типа, структурные мотивы, вычислены значения p_i, p_j и N_i для островных, кольцевых, цепочечных, слоистых и каркасных мотивов разного типа. Полностью эти данные приведены в Приложениях 3 и 4, они могут быть использованы в расчетах поляризуемости для вновь открытых кислородных соединений. Сравнительные данные величин p_i, p_j и N_i для полиэдров MeO₄, MeO₆, MeO₈, MeO₉, MeO₁₂ в разной ориентации и разных мотивах показаны в табл. 4.11.

Основные различия в величинах α по разным осям обусловлены величиной $\cos \theta_{ji}$ и N_i . Поскольку значения $\sum \alpha_i p_i$ постоянны в любом направлении, ошибка расчета будет иметь одинаковый знак для осей A, B, C, что позволяет их сравнивать между собой. В случае исследования новых мелкозернистых минералов или химических соеди-

нений кислородного типа проводятся расчеты поляризуемости для нескольких структурных мотивов с различной ориентацией полиэдров.

Таблица 4.12.

Значения p_i , p_j и N_t для разных структурных мотивов в кислородных соединениях

Полиэдр и его ориентация в структурном типе		Структурный мотив						
Полиэдр	Ориентация в типе	Тип мотива	p_i		p_j	N_t		
			Me	O		A	B	C
1	2	3	4	5	6	7	8	9
MeO ₄	Оливина	Изолированный тетраэдр	1	4	4	7	9	7
MeO ₄	Кристаллита	Изолированный тетраэдр	1	4	4	7	7	9
MeO ₄	Барита	Изолированный тетраэдр	1	4	4	6	7	9
MeO ₄	Шеелита	Изолированный тетраэдр	1	4	4	9	9	9
MeO ₄	Тридимита	Изолированный тетраэдр	1	4	4	7	7	7
MeO ₄	Силлиманита	3-членные кольца	3	9	12	22	22	18
MeO ₄	Силлиманита	3-членные кольца	4	12	16	33	33	24
MeO ₄	Силлиманита	6-членные кольца	6	18	24	47	47	36
MeO ₄	Оливина	Ленты С из звеньев Me ₂ O ₅ В	6	15	24	33	48	13
MeO ₄	Андалузита	Ленты С из звеньев Me ₂ O ₅ по диагонали (001)	6	15	24	33	45	13
MeO ₄	Оливина	Амфиболовая лента С из 6-членных колец в (100)	12	34	48	70	37	25
MeO ₄	Андалузита	Та же лента из 6-членных колец по диагонали в (001)	12	34	48	61	68	25
MeO ₄	Оливина	Ксонотлитовая лента С из 8-членных колец в (100)	16	46	64	94	45	23
MeO ₄	Андалузита	Та же лента по диагонали в (001)	16	46	64	80	68	34
MeO ₄	Оливина	Ортоклазовая лента С из звеньев 81802o	16	44	64	108	44	24
MeO ₄	Андалузита	То же по диагонали в (001)	16	44	64	93	88	24
MeO ₄	Силлиманита	Виноградовитовая лента С	8	18	32	47	58	24
MeO ₄	Тридимита	Нарсарукитовая лента С, зигзагообразные звенья	8	24	32	48	48	34
MeO ₄	Барита	Натролитовая лента С	10	23	40	48	32	25
MeO ₄	Оливина	Метасиликатные цепи С	2	6	8	12	16	7
MeO ₄	Оливина	Пироксеновые цепи С	4	12	16	24	32	13
MeO ₄	Андалузита	Пироксеновые цепи С	4	12	16	26	28	13
MeO ₄	Волластонита	Волластонитовые цепи С	6	18	24	40	34	17
MeO ₄	Оливина	Батиситовая цепь С	8	24	32	48	48	17
MeO ₄	Тридимита	Сетка в (001) из 6-членных колец	6	18	24	23	33	30
MeO ₄	Мелилита	Сетка в (001) из 5-членных колец	5	15	20	30	34	17
MeO ₄	Кристаллита	Каркас кристаллитовый	4	4	16	16	16	20
MeO ₄	Тридимита	Каркас тридимитовый	12	12	48	33	32	48
MeO ₆	Андалузита	Изолированный октаэдр	1	6	6	13	13	9
MeO ₆	Рутила	То же	1	6	6	13	13	11
MeO ₆	Силлиманита	Цепи С с общими ребрами	2	10	12	24	18	9
MeO ₆	Силлиманита	Цепи С с общими вершинами	2	11	12	25	14	17

Окончание таблицы 4.12

1	2	3	4	5	6	7	8	9
MeO ₆	Рутила	Цепи C, то же	2	11	12	25	25	21
MeO ₆	Портландита	Слои в (001), общие ребра	7	14	42	22	64	36
MeO ₆	Диаспора	Стенки по (010), общие ребра	4	18	24	18	42	46
MeO ₆	Корунда	Слои в (001), общие грани	6	15	36	12	54	29
MeO ₈	Ангидрита	Изолированный полиэдр	1	8	8	13	13	13
MeO ₆	Ангидрита	Каркас, общие ребра	4	8	32	23	22	28
MeO ₆	Мелилита	Изолированный полиэдр	1	8	8	14	17	11
MeO ₆	Мелилита	Слои в (001), общие вершины	4	28	32	52	64	40
MeO ₆	Шеелита	Изолированный полиэдр	1	8	8	17	17	13
MeO ₆	Шеелита	Зигзагообразные цепи C, общие ребра	4	7	32	32	32	26
MeO ₉	Арагонита	Изолированный полиэдр	1	9	9	18	15	11
MeO ₉	Арагонита	Каркас с общим ребрами и гранями	3	21	27	51	39	27
MeO ₁₂	Барита	Изолированный полиэдр	1	12	12	25	20	23
MeO ₁₂	Барита	Каркас с общими гранями	4	32	48	77	64	76
MeO ₃	Кальцита	Изолированный треугольник	11	33	33	55	55	7
HO ₂	Бемита	Зигзагообразные цепи в (100)	2	3	4	9	5	3
HO ₂	Диаспора	Изолированные гантели по диагонали (001)	1	2	2	5	5	5

После таких расчетов для каждого вероятного структурного мотива заданного направления необходимо найти результирующее значение поляризуемости в данном осевом направлении (табл. 4.13). Проверочные расчеты оптической ориентировки для всех структурных мотивов в 51-м минерале приведены в Приложении 4.

В таблице 4.13 показаны конечные результаты для 15 минералов, полученные с использованием моделей мотивов, соответствующих экспериментально определенной структуре. Экспериментальная ориентировка *Ng*, *Nm* и *Np* для 88 % соединений находится в соответствии с величинами α_{ts} .

Это соединения со значительным различием по величине в показателях преломления *Ng* и *Np* (*Nm*). Исключение (12%) составляют некоторые минералы с небольшим различием в значениях *Ng* и *Np* – структуры ангидрита и портландита. Для ангидрита несовпадение объясняется тем, что заданная модель не учитывает наложения рядов для мотивов CaO₈ и SO₄ в направлении оси C. В случае портландита необходимо допустить значение поляризуемости водородной связи значительно ниже {0.3 – 0.5 Å³) по сравнению со значением α_j этой связи в брусите (0.9 Å³), чтобы рассчитать правильную ориентировку. В бемите не совпадает ориентировка показателей преломления *Nm* и *Np*. Для структуры окерманита согласие наблюдается при объединении мотива MgO₄-тетраэдров с мотивом SiO₄-тетраэдров в общую сетку по (001).

Разности значений поляризуемости α_{ts} по осям A, B и C сопоставлены между собой как величины частных двупреломлений *Ng–Nm* и *Nm–Np* с целью определения оптического знака и приближенного значения угла 2V. Сравнение этих величин с экспериментальными данными показано в табл. 4.14.

Экспериментальная ориентировка *Ng*, *Nm* и *Np* для 88 % соединений находится в соответствии с величинами α_{ts} . Это соединения со значительным различием по величине в показателях преломления *Ng* и *Np* (*Nm*). Исключение (12%) составляют некото-

рые минералы с небольшим различием в значениях Ng и Np – структуры ангидрита и портландита.

Таким образом, расчетный метод определения оптической ориентировки может быть использован для исследования мелкозернистых и тонкозернистых новых минералов и кислородных химических соединений.

Таблица 4.13

Результаты расчета средневзвешенного значения поляризуемости и оптической ориентировки по осевым направлениям в минералах

Минерал	Мотив полиэдров, $c > 0,5$		Мотив полиэдров, $c < 0,5$		Средневзвешенное значение α_{ts}	Расчетная ориентировка Ng, Nm, Np	Экспериментальная ориентировка Ng, Nm, Np
	αt	Вес	αt	Вес			
Топаз	1,37	0,62	2,48	0,38	1,79	$A=Np$	$A=Np$
	1,62		2,74		2,04	$B=Nm$	$B=Nm$
	1,74		2,58		2,06	$C=Ng$	$C=Ng$
Форстерит	1,62	0,73	2,46	0,27	1,84	$A=Ng$	$A=Ng$
	1,19		0,98		1,12	$B=Np$	$B=Np$
	1,48		0,89		1,32	$C=Nm$	$C=Nm$
Силлиманит	1,83	0,59	1,03	0,41	1,50	$A=Np$	$A=Np$
	2,23		1,33		1,73	$B=Nm$	$B=Nm$
	3,20		2,62		2,97	$C=Ng$	$C=Ng$
Андалузит	3,07	0,57	0,95	0,43	2,16	$A=Ng$	$A=Ng$
	2,97		1,02		2,10	$B=Nm$	$B=Nm$
	1,47		2,69		2,00	$C=Np$	$C=Np$
Окерманит	1,48	0,74	1,31	0,26	1,36	$A=Np$	$A=Np$
	1,71		0,92		1,43	$C=Ng$	$C=Ng$
Геленит	1,24	0,86	1,31	0,14	1,25	$A=Ng$	$A=Ng$
	1,12		0,92		1,10	$C=Np$	$C=Np$
Кальцит	1,58	0,79	0,94	0,21	1,45	$A=Ng$	$A=Ng$
	0,60		1,12		0,71	$C=Np$	$C=Np$
Арагонит	1,44	0,84	0,81	0,17	1,33	$A=Nm$	$A=Nm$
	1,56		1,16		1,49	$B=Ng$	$B=Ng$
	0,56		1,73		1,75	$C=Np$	$C=Np$
Ангидрит	1,27	0,83	1,42	0,17	1,27	$A=Np$	$A=Ng$
	1,48		1,47		1,48	$B=Ng$	$B=Nm$
	1,48		1,34		1,46	$C=Nm$	$C=Np$
Барит	1,83	0,83	1,15	0,17	1,78	$A=Ng$	$A=Ng$
	1,43		1,62		1,46	$B=Nm$	$B=Nm$
	1,19		1,00		1,16	$C=Np$	$C=Np$
Шеелит	1,26	0,83	1,04	0,17	1,23	$A=Np$	$A=Np$
	2,12		1,47		2,01	$C=Ng$	$C=Ng$
Бемит	0,84	0,48	2,64	0,52	1,77	$A=Nm$	$A=Np$
	1,85		1,45		1,64	$B=Np$	$B=Nm$
	3,08		2,66		2,86	$C=Ng$	$C=Ng$
Диаспор	1,21	0,48	2,88	0,52	2,06	$A=Ng$	$A=Ng$
	1,01		1,24		1,12	$B=Nm$	$B=Nm$
	0,96		1,14		1,05	$C=Np$	$C=Np$
Брусит	0,78	0,60	1,04	0,40	0,88	$A=Np$	$A=Np$
	1,20		0,65		0,98	$C=Ng$	$C=Ng$
Портландит	0,66	0,63	1,25	0,37	0,88	$A=Np$	$A=Ng$
	1,07		0,78		0,96	$C=Ng$	$C=Np$

Для ангидрита несовпадение объясняется тем, что заданная модель не учитывает наложения рядов для мотивов CaO_8 и SO_4 в направлении оси C. В случае портландита необходимо допустить значение поляризуемости водородной связи значительно ниже $\{0.3\text{--}0.5 \text{ \AA}^3\}$ по сравнению со значением α_j этой связи в брусите (0.9 \AA^3), чтобы рассчитать правильную ориентировку.

Таблица 4.14

**Результаты определения оптического знака, угла $2V$ и порядка силы
двупреломления по разностям α_{ts}**

Минерал	Оптический знак и оценка угла $2V$		Порядок двупреломле- ния		Разность α_{ts}
	Эксперимент	Расчет	Экспери- мент	Расчет	
Корунд	(–)	(–)	I	I	0.08
{5-Кварц	(+)	(+)	I	I	0.10
Лед	(+)	(+)	I	I	0.10
(β -Тридимит	(+)	(+)	I	I	0.10
Окерманит	(+)	(+)	I	I	0.09
Портландит	(–)	(+)	I	II	0.30
Андалузит	(–) большой	(–) средний	I	II	0.16
Топаз	(–) большой	(–) малый	I	II	0.27
Геленит	(–)	(–)	II	II	0.15
Шеелит	(+)	(+)	II	III	0.79
Бромеллит	(+)	(+)	II	II	0.17
Стишовит	(+)	(+)	II	II	0.18
Брусит	(+)	(+)	II	II	0.30
Барит	(+) средний	(+) большой	II	II	0.30
Бемит	(+) большой	(+) малый	II	IV	1.20
Диаспор	(+) большой	(+) малый	II	IV	1.10
Силлиманит	(+) малый	(+) малый	III	IV	1.47
Форстерит	(+) большой	(+) большой	III	III	0.71
Ангидрит	(+) средний	(–) малый	III	II	0.21
Кальцит	(–)	(–)	IV	III	0.74
Арагонит	(–) малый	(–) малый	IV	III	0.74

В бемите не совпадает ориентировка показателей преломления N_m и N_p . Для структуры окерманита согласие наблюдается при объединении мотива MgO_4 -тетраэдров с мотивом SiO_4 -тетраэдров в общую сетку по (001).

Чувствительность метода к различению ориентации структурных мотивов из полиэдров SiO_4 , AlO_6 и их строению проверена на структуре силлиманита. Проведены расчеты α_{ts} для 8 моделей (табл. 4.15), включающих мотивы из тетраэдров и октаэдров с разными направлениями и разной ориентацией полиэдров.

Отбор моделей производился в соответствии с морфологией кристаллов, в моделях использованы цепочечные и островные мотивы. Наряду с правильной моделью I (силлиманитовая лента тетраэдров и цепи октаэдров параллельны оси C), проверена модель 2 с поворотом плоскости тетраэдрической ленты вокруг своей оси (ось C). В

этом случае расчетная и экспериментальная ориентировки осей оптической индикатрисы не различаются, но наблюдаются различия в оценке угла $2V$, в то время как для правильной модели эти характеристики совпадают. В модели 3 изменена ориентация ленты тетраэдров (параллельно оси A), что привело к изменению ориентировки Ng . Проверка моделей 4, 5, 6 с ориентацией тетраэдрической ленты $\parallel C$, но цепей октаэдров $\parallel A$ (модель 4), $\parallel B$ (5) и по диагонали плоскости (001) (модель 6) показала, что ориентировка $Ng \parallel C$ сохраняется, но угол $2V$ меняется до среднего и большого, или соединение становится почти одноосным. Использование модели островного мотива тетраэдров с разной ориентацией (модель 7 – как в силлиманите, модель 8 – с поворотом на 90°) при сохранении цепей октаэдров $\parallel C$ приводит к совпадению расчетной и экспериментальной ориентировки оптической индикатрисы, но величина угла $2V$ или характер оптического знака определяются неверно.

Таблица 4.15

**Результаты расчета оптической ориентировки силлиманита
на основе разных структурных моделей**

М о- де- ль	Оси кри- стал- ла	Мотив				α_{ts}	Расчетная оптич ориенти- ровка	Опти- ческий нак, угол 2V
		Тетраэдрический		Октаэдрический				
		Тип	α_t	Тип	α_t			
1	A	Силлима- нитовая лента C	1.83	Цепи C, общие ребра октаэдров	1.03	1.50	$A=Np$	(+)
	B		2.23		1.33	1.87	$B=Nm$	Малый
	C		3.20		2.62	2.97	$C=Ng$	
2	A	Силлима- нитовая лента в (100)	1.73	То же	1.03	1.44	$A=Np$	(+)
	B		2.65		1.33	2.12	$B=Nm$	Большой
	C		3.30		2.62	3.02	$C=Ng$	
3	A	Та же лента A	3.52	То же	1.03	2.50	$A=Ng$	(+)
	B		1.19		1.33	1.25	$B=Nm$	Малый
	C		1.59		2.62	1.15	$C=Np$	
4	A	Та же лента C	1.83	Цепи A общие верши- ны октаэдров	1.91	1.86	$A=Nm$	(+)
	B		2.23		1.33	1.84	$B=Np$	очень малый
	C		3.20		1.48	2.50	$C=Ng$	
5	A	Тот же мотив	1.83	Цепи В,общие вер- шины јктаэдров	1.38	1.65	$A=Np$	(+)
	B		2.23		1.84	2.07	$B=Nm$	Средний
	C		3.20		1.48	2.50	$C=Ng$	
6	A	Тот же мотив	1.83	Цепи по диагонали (001)	1.05	1.50	$A=Np$	(+) (-)
	B		2.23		1.82	2.10	$B=Nm$	≈90°
	C		3.20		1.48	2.50	$C=Ng$	
	A	Изолирован ный тетра эдр	1.71	Цепи C	1.03	1.43	$A=Nm$	(+)
	B		1.03		1.33	1.16	$B=Np$	Средний
	C		1.49		2.62	1.96	$C=Ng$	
	A	Тот же мотив	1.11	То же	1.03	1.07	$A=Np$	(-)
	B		1.68		1.33	1.54	$B=Nm$	Средний
	C		1.36		2.62	1.88	$C=Ng$	

Таким образом, рекомендуемый расчетный метод ориентировки оптической индикатрисы кристалла чувствителен к типу выбранной структурной модели. На резуль-

таты расчета влияют как ориентация структурных мотивов, так и их строение. На ориентацию показателей преломления больше влияет мотив тетраэдров. Ориентация октаэдрического мотива определяет угол $2V$ и оптический знак. Вероятность правильного определения направлений структурных мотивов может быть оценена равной 0.9 (по количеству соединений, для которых расчетная ориентировка Ng , Nm и Np соответствует экспериментальной), а вероятность определения архитектурного рисунка мотива – 0.7 {по количеству соединений с правильно определенным оптическим знаком}.

Влияние мотивов по определенному направлению зависит от его прерывистости. При островном мотиве структурная плотность и поляризуемость мотива определяются только косинусом угла θ_{jt} . Повторяемость полиэдров в определенном направлении вызывает уплотнение атомно-связевых рядов в этом направлении, но количество их в пределах архитектурного мотива уменьшается по сравнению с количеством атомно-связевых рядов перпендикулярно вытянутости мотива. Поэтому количество по разным направлениям отражает ориентацию мотива, так же как значения θ_{jt} отражают ориентацию полиэдра.

В табл. 6 Приложения приведены необходимые для составления расчетных формул значения p_i , p_j , N_i и θ_{jt} в архитектурных мотивах разного типа. После выбора расчетных формул для архитектурных мотивов всех связей все значения p_i , p_j корректируются в соответствии со стехиометрией исследуемого соединения.

После расчета значений α_i для отдельных связевых мотивов необходимо найти результирующее значение по данному направлению α_s как средневзвешенное из степеней влияния разных мотивов на оптическую ориентировку. В качестве степеней влияния могут быть взяты значения $c=1-i$ для ионно-ковалентных и Н–О ... Н-связей, m – для металлоидных связей. После пересчета значений c для разных мотивов и на весовые множители ω_j из условия:

$$\sum \omega_j = 1 \quad (4.8)$$

находится средневзвешенное значение поляризуемости в t - направлении:

Рекомендуемая методика расчета может быть использована для определения направления и типа главного и второстепенного структурных мотивов в порошкообразных оксидных и силикатных минералах с ионно-ковалентными связями. Структурную модель соединения можно представить в виде сочетания нескольких архитектурных мотивов, отражающих влияние разного типа связей. Расчеты по каждому мотиву производятся отдельно. Архитектурный мотив характеризуется определенным сочетанием заданных координационных полиэдров, направлением в пространстве относительно кристаллографических осей и степенью прерывистости: островной мотив (отдельные полиэдры, связи или их дискретные сочетания), непрерывно-цепочечный (цепи определенного строения), слоистый (с пустотами или без пустот), заполняющий определенный каркас. Для архитектурных мотивов можно использовать набор известных структурных группировок (см. Приложение 3). Структурная модель должна быть построена с учетом данных, полученных иными методами: порошковой рентгенографии, электронной и оптической микроскопии, ИК-спектроскопии, расчета рефракций.

4.4. УЧЕТ ВЛИЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ ПРИ РАСЧЕТАХ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

Как показано в главе 3, средний показатель преломления (N_{cp}) – функция плотности упаковки атомов в минерале (F) и их плотности поляризуемости – степени деформации электронных оболочек атомов при образовании химической связи (ϕ).

В сериях изоструктурных соединений значения F близки, а величина ϕ отражает изменения в характере химической связи. Образование дополнительных связей между атомами металлов, например за счет d -электронных оболочек, при том же расположении атомов приведет и к резкому возрастанию поляризуемости и величин главных показателей преломления, может измениться оптическая ориентировка. Изменение оптической ориентировки происходит также в случае высокого влияния дисперсии света. Это явление характерно для минералов, содержащих атомы с d -электронными оболочками.

С этой точки зрения проанализированы справочные структурно-кристаллооптические данные для 44 изоструктурных серий кислородных соединений и минералов (140 соединений), в которых происходит замена на металл с d -электронной оболочкой. В результате анализа по составу выявлены три группы соединений.

В первую входят 50 % серий. В пределах серий при вариациях химического состава ориентировка главных показателей преломления относительно кристаллографических осей не изменяется. Однообразие ориентировок и оптических знаков наблюдается для структурных типов кальцита, арагонита, кварца, рутила, корунда, бромеллита, барита, ангидрита, апатита, нефелина, фенакита, арканита, β -глинозема и шести серий водных сульфатов. Соединения содержат элементы a -подгрупп Периодической системы, для них характерны связи ионно-ковалентного типа; оптическая ориентировка для них может быть рассчитана, как показано выше, по значениям электронной поляризуемости ионно-ковалентных связей, причем связи со степенью ковалентности более 40 % определяют ориентировку показателей преломления N_g и N_m .

Ко второй группе отнесены серии минералов, содержащих гидроксильно-водородные O–H...O связи (структуры гидроксидов, гидросульфатов, гидросиликатов). В этих минералах связи O–H...O оказывают значительное влияние на оптическую ориентировку, так как обладают большей поляризуемостью, чем ионные связи (степень ковалентности ~40 %), что видно из расчетов для структур брусита, бемита, диаспора. Влиянием гидроксильно-водородных связей можно объяснить ориентировку и ее изменения в сериях гидросиликатов (цеолитов, хлоритов), а также гидросульфатов и гидрофосфатов, гидроалюминатов.

Третью группу представляют серии, в состав которых входят минералы, содержащие элементы b -подгрупп, переходные металлы. Для них характерны значения показателей преломления более 1,8, высокая дисперсия света, изменение оптической ориентировки или оптического знака по сравнению с изоструктурными соединениями, содержащими элементы a -подгрупп. К этой группе относятся серии диаспора – гетита, бемита – лепидокрокита, андалузита – либетенита, оливина, трифилина – литиофилита,

пироксенов, амфиболов, шеелита – вольфенита, ряд серий гидросульфатов). Поскольку для этих минералов ориентацию *Ng* и *Nm* нельзя объяснить направленностью ионно-ковалентных связей, интересно проанализировать предположение о реализации металлических связей направленного характера между атомами переходных металлов (дополнительных к ионно-ковалентным связям).

В некоторых работах, посвященных исследованию мессбауэровских спектров минералов с переходными металлами, установлено обменное взаимодействие между катионами железа в магнетите [216], гематите и ильмените, Cr_2O_3 , вольфрамите, а также сульфатах марганца и никеля, ряде силикатов – пироксенах, амфиболах, диирите, джиллеспите, ставролите [95].

Так, в изоструктурной серии корунда октаэдры MeO_6 искажены вследствие их сближения через общие ребра и грани, т. е. имеет место построение, противоречащее правилу Полинга для ионных структур (табл. 4.16).

Таблица 4.16.

Расстояния Ме–Ме в минералах серии корунда и соответствующих металлах

Минерал			Расстояния в структуре металлов	
Название	Ме-Ме	Межатомное расстояние	Fe, Mn	Ti, Cr
Гематит	$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$	2,50	2,48	-
Ильменит	$\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$	2,55	2,58	2,86
Пирофанит	$\text{Mn}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$	2,57	2,36	2,86
Эсколаит	$\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$	2,48	-	2,50

Н. В. Белов показал, что подобное явление в халькогенидах приводит к возникновению сильной металлической связи между катионами, так как искажение полиэдров позволяет уменьшить расстояние между катионами и приблизить его к значениям таковых в металлах [14]. Элементы *b*-подгрупп могут образовывать дополнительные связи за счет неполностью заполненных *d*-орбит, не участвующих в связях Ме–Х.

По-видимому, аналогичное явление характерно для структурной серии корунда. В гематите, ильмените, Cr_2O_3 направления дополнительных связей Ме–Ме пересекают общие ребра октаэдров, образуя непрерывные кольцевые цепочки в (001), а также вертикальные зигзагообразные цепи благодаря вертикальным мостикам, соединяющим кольца. При таком расположении металлоидных связей Ме–Ме возможен одновременный рост поляризуемости и, соответственно, показателей преломления, отражения и поглощения параллельно и перпендикулярно оси *C*, причем величина проекции α_C меньше значения α в (001). Металлоидные связи проявляются на фоне действия Ме–О связей с тем же распределением электронной поляризуемости $\alpha_C < \alpha_A$ поэтому ориентировка *Ng* и *Np* в пределах серии не изменяется.

Для ряда железистых оксидных и силикатных минералов с установленными обменными взаимодействиями между катионами или изменениями оптической ориентировки в пределах серии (лепидокрокит, гетит), найдены значения *F* и φ ,

Проанализированы структуры этих соединений с точки зрения возможного расположения связей $Me - Me$ (рис. 4.8).

Для этих минералов оценены расстояния $Me - Me$ (r), их отклонения от расстояний в металлах (Δr , %), количество металлоидных связей, реализующееся в элементарной ячейке ($L\%$, табл. 4.17). В таблице минералы расположены в порядке увеличения количества связей $Me-Me$. Из данных таблицы видно, что расстояния $Me - Me$ в минералах и металле различаются от 1 до 30 %. Средние показатели преломления минералов и значения плотности поляризуемости ρ повышаются с увеличением количества металлоидных связей в структуре.

Отклонения расстояний $Me-Me$ от расстояний в металлах играют минимальную роль, если таких связей мало (ставролит, актинолит). Минимальные отклонения Δr в сочетании с большим количеством связей $Me-Me$ способствуют значительному повышению среднего показателя преломления (сравните величины $N_{ср}$ гематита и магнетита). Учитывая количество связей $Me - Me$ в структуре и проявляющиеся оптические свойства, можно выделить по типу металлоидных связей три группы минералов.

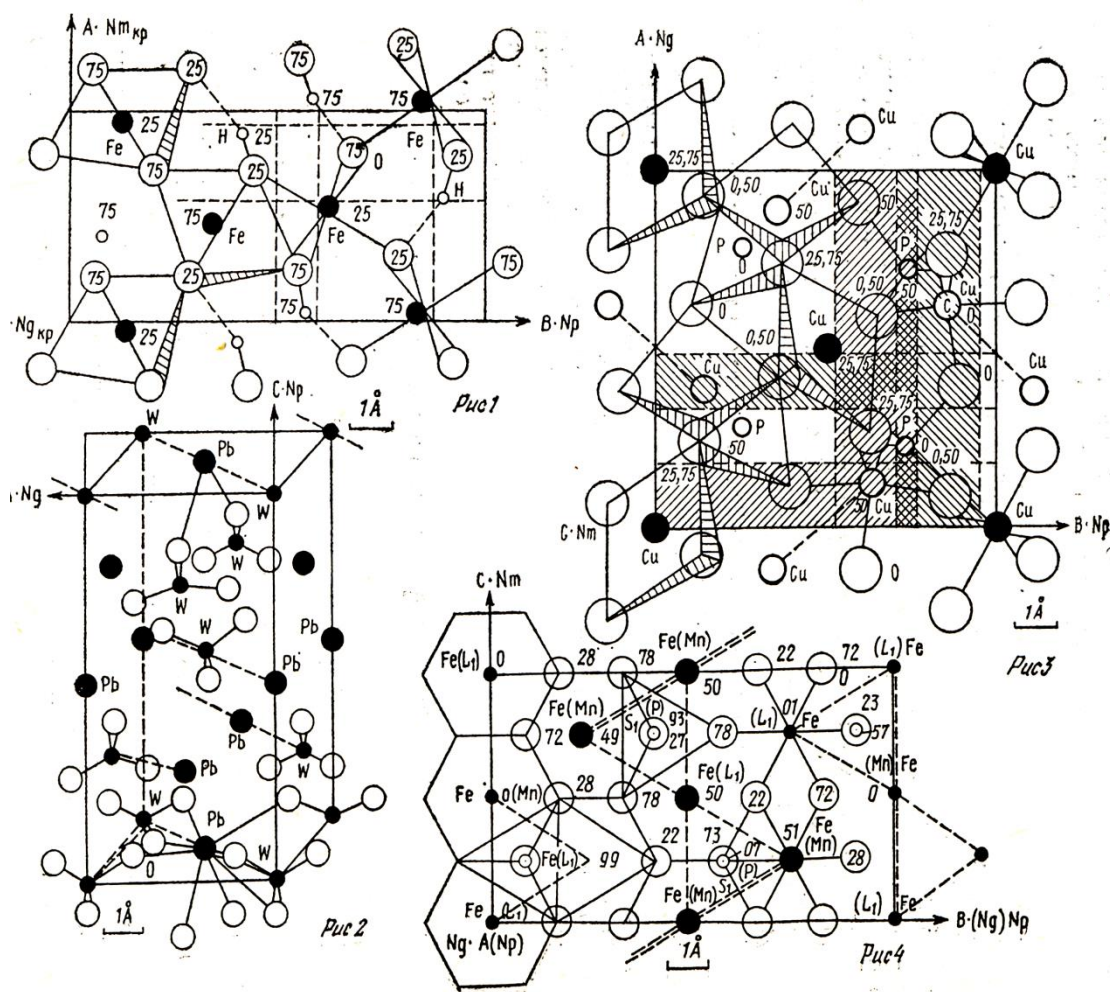


Рис. 4.8. Структуры минералов с добавочными связями $Me-Me$. Обозначения на рисунке: Рис.1– структура гематита; рис. 2 – структура штюльцита; рис. 3 – структура либетенита; рис. 4 – структура фаялита

Первая группа характеризуется малым количеством связей Ме–Ме в ячейке (до 10 %), связи единичны, не образуют цепочек и носят, по-видимому, ковалентный характер. Так, в ставролите единичная связь Ме–Ме реализуется между тетра- и октаположениями атомов железа в направлении диагонали плоскости (001). В структуре моноклинного пироксена заселенные атомами октаэдры железа в позиции М1 сочленяются общими ребрами, а в структуре амфиболов – в позициях М1 и М2, что приводит к возникновению единичной связи Fe–Fe или коротких цепей в направлении оси С (в зависимости от степени изоморфизма Fe–Mg). Соединения первой группы характеризуются величинами $N_{cp} = 1,7\text{--}1,8$, наблюдаются изменения оптического знака для двuosных соединений в пределах одной и той же ориентировки показателей преломления среди минералов изоструктурной серии, что указывает на резкий рост значений N_g или N_m .

Таблица 4.17

**Показатели преломления и содержание металлических связей
в структурах оксидов и силикатов**

Минерал	N_{cp}	F	R	$\Delta r, \%$	$L\%$
Ставролит	1,75	0,61	2,80	15	0,4-0,8
Актинолит	1,69	0,65	3,23	30	1
Геденбергит	1,74	0,77	2,65	7	4
Феррогиперстен	1,78	0,81	2,70	8	10
Фаялит	1,85	0,83	3,08	25	19
Диирит	1,86	0,92	3,05	23	19
Вюстит	2,32	1,06	3,07	25	25
Лепидокрокит	2,20	1,10	3,30	32	29
Гётит	2,35	1,12	3,04	22	21
Магнетит	2,42	1,14	3,00	20	36
Гематит	3,08	1,26	2,50	0,9	33

Во *второй группе* соединений количество связей Ме – Ме равно 10– 20 %. Связи образуют короткие цепи или кольца. Так, в структуре фаялита возможны цепи из трехчленных колец в плоскости (100), в структуре диирита – пятичленные цепи в направлении диагонали плоскости (001). Для минералов характерны значения N_{cp} от 1,8 до 2,0, значительна дисперсия показателей преломления, двупреломления, угла оптических осей, наблюдаются аномальные интерференционные окраски.

Третья группа соединений выделяется наибольшим значением L (20— 40%). Связи Ме – Ме образуют непрерывные цепи в одном направлении (гётит || А, лепидокрокит || С) или двух направлениях (гематит, ильменит, зсколаит, пирофанит – перпендикулярно и параллельно оси С). Есть цепи Ме - Ме в нескольких диагональных направлениях (вюстит и магнетит). Показатели преломления у этой группы высоки (2,0– 3,0), значительная дисперсия показателей преломления приводит к изменению ориентировки осей оптической индикатрисы (гётит, лепидокрокит) по сравнению с изоструктурными соединениями, не содержащими переходных металлов. Характерны

высокие коэффициенты отражения, появляется полуметаллический и металлический блеск.

При детальном изучении структур минералов выявлено, что N_g направлено вдоль кратчайшего расстояния Ме–Ме или находится в плоскости зигзагообразных цепей М – Ме. Векторы Ме – Ме могут быть непрерывными прямолинейными (магнетит, вюстит, гетит, лепидокрокит), зигзаго- и кольцеобразными (диирит, гематит, фаялит). В ряде случаев цепочки прерывисты (ставролит, актинолит, пироксены).

Для более четкого выявления роли связей М - Ме по сравнению с другими структурными мотивами и плотностью упаковки атомов в структуре вычислены величины нормализованных средних показателей преломления (N_H), приведенных к плотности упаковки $F = 0,57$ (наиболее распространенного значения, например, в структурах типа NaCl) для тех же минералов (табл. 4.18). Отчетливо наблюдается пропорциональная зависимость величин N_H и количества связей Ме-Ме. Минимальная величина Δr для гематита (0,9) способствует значительному росту N_{cp} и N_H по сравнению с магнетитом, у которого больше связей Ме-Ме, но разница в расстояниях Ме-Ме Δr значительно больше (табл. 4.17).

Таблица 4.18

Нормализованные показатели преломления и количество связей Ме-Ме

Минерал	Формула	F	N_H	$L\%$
Ставролит	$Fe_2^{2+}Al_9Si_4O_{23}OH$	0,69	1,64	0,8
Актинолит	$NaCa_2Fe_5^{2+}Si_8O_{22}OH$	0,58	1,68	1
Геденбергит	$CaFeSi_2O_6$	0,54	1,80	4
Феррогиперстен	$(Mg, Fe)SiO_3$	0,52	1,87	10
Фаялит	Fe_2SiO_4	0,55	1,95	19
Диирит	$Fe_6^{2+}Fe_3^{3+}Si_6O_{20}(OH)_5$	0,51	2,07	19
Вюстит	$Fe^{2+}O$	0,57	2,32	25
Лепидокрокит	$Fe^{3+}OOH$	0,52	2,41	29
Гётит	$HFe^{3+}O_2$	0,55	2,46	21
Магнетит	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$	0,56	2,55	36
Гематит	$Fe^{3+}_2O_3$	0,61	2,90	33

Поскольку энергия связи определяется расстоянием между атомами, связи Ме–Ме с большими значениями Δr будут оказывать меньшее влияние на оптические свойства по сравнению с величиной L , что четко прослеживается при сравнении результатов расчета N_H для структур с равными или близкими значениями F (фаялита и диирита, гематита и магнетита).

Влияние количества металлических связей на величину N_H видно при сравнении минералов с равными и близкими значениями Δr (диирит и гетит, актинолит и лепидокрокит, геденбергит и ферригиперстен).

Как показано в работе [2], средняя степень металличности химической связи в минерале может быть рассчитана по формуле

$$m=c(r_M / r_{M1-M2}) \quad (4.9)$$

где r_{M1-M2} – расстояние между атомами металла в минерале; r_M – межатомное расстояние в металле; c – степень ковалентности связи М–О в минерале. Величины m приведены в табл. 4.19.

В структурах вульфенита и штольцита, а также пирофанита и ильменита металловидные связи должны объединять атомы разных металлов, так как их координационные полиэдры имеют общие грани и межатомные расстояния минимальны.

В структуре либетенита – адамита и трифилина - литиофилиита металловидная связь должна быть прерывистой или кольцеобразной, поэтому ее можно рассматривать как проявление чисто ковалентной связи. Это согласуется с относительно невысокими значениями показателей преломления этих минералов (1,7) и двуреломлением (I-III порядок), изменяется только оптическая ориентировка по сравнению со структурными аналогами – андалузитом и форстеритом.

В структурах гетита, лепидокрокита, штольцита, вульфенита образуются непрерывные цепочки металловидных связей, которые по сравнению с минералами – структурными аналогами – диаспором, бемитом, шеелитом, содержащими элементы а-подгрупп, повышают электронную поляризуемость по направлению цепочки. Как следствие этого, увеличиваются показатели преломления (1,9–2,6), двупреломление (IV порядок и выше), показатель N_g ориентируется вдоль цепочки металловидных связей.

Эмпирическое значение m получено при сравнении показателей преломления двух изоструктурных кристаллов, например диаспора и гетита, шеелита и штольцита, форстерита и фаялита.

Исходя из предположения, что увеличение показателей преломления обусловлено только возрастанием металличности связи, величина m рассчитана по значениям N_g или N_p :

$$m = (N_{g\text{гетита}} - N_{g\text{диаспора}}) / N_{g\text{диаспора}} \quad (4.10).$$

Полученные величины m составили для гетита 0,37–0,35, для штольцита 0,10–0,15, для фаялита – 0,12–0,10. Эмпирическое значение m для гетита полностью совпадает с теоретическим значением, что указывает на возможность использования теоретического расчета m (табл.4.19).

Электронная поляризуемость металловидной связи α_m должна быть выше электронной поляризуемости ковалентной связи и меньше поляризуемости металлической связи. Значение α_m рассчитано по формуле:

$$\alpha_m = m (\alpha_a - \alpha_i - \alpha_j) \quad (4.11),$$

где α_a – поляризуемость атома в структуре металла, равная его рефракции: $\alpha_a = 1,66 R_a$; α_i – поляризуемость атомного остова электронов, не участвующих в связи; α_j – поляризуемость ионно-ковалентной связи. Полученные значения приведены в таблице 4.20. Методика расчета α_i и α_j приведена выше.

С помощью полученных значений α_m и метода расчета поляризуемости по направлениям кристаллографических осей для каждого архитектурного мотива цепочек химических связей, выполнены расчеты поляризуемости для ромбических минералов пяти изоструктурных серий, а также диоптаза и ильваита.

Таблица 4.19

Степень металличности и поляризуемость металловидной связи

Минерал	Формула	Ме-связи	Расстояние <i>Ме-Ме</i>		<i>m</i>	α_m
			Металл	Минерал		
Гетит	$\text{HFe}^{3+}\text{O}_2$	Fe-Fe	2,48	3,04	0,36	11,6
Лепидокрокит	Fe^{3+}OOH	Fe-Fe	2,48	3,07	0,36	11,6
Штольцит	$\text{Pb}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_4$	Pb-W	3,50	4,05	0,27	25,4
Тефроит	$\text{Mn}^{2+}_2\text{SiO}_4$	Mn-Mn	2,60	3,12	0,28	11,1
Трифиллин	$\text{LiFe}^{2+}\text{P}^{5+}\text{O}_4$	Fe-Fe	2,48	2,99	0,28	9,2
Литиофилит	$\text{LiMn}^{2+}\text{P}^{5+}\text{O}_4$	Mn-Mn	2,72	3,02	0,29	10,6
Либетинит	$\text{Cu}^{2+}_2\text{P}^{5+}\text{O}_4\text{OH}$	Cu-Cu	2,55	2,96	0,32	6,8
Адамит	$\text{Zn}^{2+}_2\text{As}^{5+}\text{O}_4\text{OH}$	Zn-Zn	2,78	3,05	0,29	6,8
Гематит	$\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$	Fe-Fe	2,48	2,50	0,43	13,8
Эсколаит	$\text{Cr}^{3+}_2\text{O}_3$	Cr-Cr	2,50	2,48	0,41	16,0
Карелианит	$\text{V}^{3+}_2\text{O}_3$	V-V	2,64	2,47	0,43	19,7
Ильменит	$\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$	Fe-Ti	2,51	2,55	0,41	17,5
Пирофанит	$\text{Mn}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$	Mn-Ti	2,82	2,57	0,33	14,7
Рутил	Ti^{4+}O_2	Ti-Ti	2,92	2,96	0,46	14,4
Фаялит	$\text{Fe}^{2+}_2\text{SiO}_4$	Fe-Fe	2,48	3,08	0,27	8,9

В представленных сериях минералах меняется оптическая ориентировка, а также взяты минералы диоптаз и ильваит, содержащие элементы Fe и Cu (табл. 4.21). По значениям *си m* связей вычислены весовые коэффициенты, характеризующие влияние разного типа цепочек на оптическую ориентировку, а затем – средневзвешенные значения поляризуемости α_{ts} в направлениях осей *A, B, C* ячейки с учетом косинусов углов и количества атомно-связевых рядов.

По результатам расчета α_{ts} разных мотивов четко прослеживается влияние мотива Ме–Ме-связей, усиливающих обычно октаэдрические мотивы. Для всех минералов расчетная ориентировка *Ng* или *Nm* совпадает с экспериментальной, подчеркивающей преимущественное направление металловидных связей. В случае гетита и лепидокрокита вычисленная ориентировка показателей преломления *Ng* и *Nm* соответствует экспериментальной, замеренной для красного, а не желтого света.

Таблица 4.20.

Средние значения поляризуемости атомов в разной координации и связей для некоторых элементов b-подгрупп в кислородных соединениях

Атом и его координация	α_i	α_j	α_m	Атом и его координация	α_i	α_j	α_m
Zn^6	1,6	1,4	5,2	$^{2+}\text{Mn}^6$	1,9	1,5	11,1
Zn^5	1,7	1,5	5,5	$^{3+}\text{Cr}^6$	2,8	2,1	13,0
Cu^5	2,1	1,5	6,0	$^{3+}\text{V}^6$	3,5	2,4	14,2
Cu^6	1,7	1,2	5,7	$^{2+}\text{Pb}^6$	2,6	1,5	27,0
$^{2+}\text{Fe}^6$	2,2	1,5	9,2	Ti^6	5,3	2,7	15,2
$^{3+}\text{Fe}^6$	2,5	1,8	11,6	W^4	3,9	4,3	35,6

Наблюдаемую переориентацию осей *Ng* и *Nm* в гетите можно объяснить влиянием сильной дисперсии показателей преломления, приводящей к равенству величин дисперсии двупреломления и частных двупреломлений $Ng - Nm = 0,002—0,004$ в гетите, трифилине, литиофилите).

Таблица 4.21

**Результаты расчета ориентировки оптической индикатрисы
с учетом влияния металлоидных связей**

Соединение и координация полиэдров	Мотивы связей						Среднее α_{ts}	Оптическая ориентировка		
	Тетраэдров и Н-О...Н $c>40\%$		Октаэдров и Ме-On $c < 40\%$		Цепи Ме-Ме					
	α_t	Доля	α_t	Доля	α_t	Доля		Оси	Экс.	Расчет
Диаспор $HA1^6O_2$	1,2	0,52	2,9	0,48	—	—	2,1	A	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
	1,0		1,2		—		1,1	B	<i>Nm</i>	<i>Nm</i>
	1,0		1,1		—		1,0	C	<i>Np</i>	<i>Np</i>
Гетит HFe^6O_2	1,0	0,36	3,2	0,36	0,4	0,28	1,6	A	<i>Ng</i>	<i>Nm</i>
	0,9		1,4		0,4		0,9	B	<i>Np</i>	<i>Np</i>
	0,6		1,3		11,6		3,9	C	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>
Бемит $A1^6OON$	3,1	0,52	2,7	0,48	—	—	2,9	A	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
	1,9		1,5		—		1,7	B	<i>Nm</i>	<i>Nm</i>
	0,8		2,6		—		1,8	C	<i>Np</i>	<i>Np</i>
Лепидокрокит Fe^6OON	2,2	0,36	1,6	0,36	1,2	0,28	1,7	A	<i>Ng</i>	<i>Nm</i>
	1,2		0,9		1,1		1,1	B	<i>Np</i>	<i>Np</i>
	1,6		1,7		11,6		4,4	C	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>
Андалузит $A1^6A1^5Si^4O_5$	3,1	0,57	0,9	0,43	—	—	2,2	A	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
	3,0		1,0		—		2,1	B	<i>Nm</i>	<i>Nm</i>
	1,5		2,7		—		2,0	C	<i>Np</i>	<i>Np</i>
Либетенит $Cu^6Cu^5P^4O_4OH$	1,7	0,61	0,8	0,21	0,5	0,18	1,4	A	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
	1,6		0,9		0,7		0,9	B	<i>Np</i>	<i>Np</i>
	0,7		2,3		1,3		1,0	C	<i>Nm</i>	<i>Nm</i>
Форстерит $Mg^6_2Si^4O_4$	1,6	0,73	1,1	0,27	—	—	1,5	A	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
	1,2		0,9		—		1,1	B	<i>Np</i>	<i>Np</i>
	1,4		1,2		—		1,3	C	<i>Nm</i>	<i>Nm</i>
Фаялит $Fe^6_2Si^4O_4$	1,6	0,52	1,4	0,27	6,0	0,21	2,5	A	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
	1,2		1,3		4,4		1,9	B	<i>Np</i>	<i>Np</i>
	1,4		1,7		6,0		2,4	C	<i>Nm</i>	<i>Nm</i>
Трифиллин $Li^6Fe^6P^4O_4$	1,6	0,62	1,2	0,18	0,9	0,20	1,4	A	<i>Nm</i>	<i>Np</i>
	1,2		1,1		8,0		2,5	B	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
	1,5		1,6		4,6		2,1	C	<i>Np</i>	<i>Nm</i>
Литиофилит $Li^6Mn^6P^4O_4$	1,6	0,62	1Д	0,18	1,1	0,20	1,4	A	<i>Np</i>	<i>Nm</i>
	1,2		1,1		9,2		2,8	B	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
	1,5		0,6		5,3		2,3	C	<i>Nm</i>	<i>Nm</i>
Диоптаз $Cu^5_6Si^4_6O_{18}(H_2O)_6$	2,8	0,44	1,6	0,26	1,6	0,30	2,1	A	<i>Np</i>	<i>Np</i>
	2,1		1,5		14,8		5,7	C	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>
Ильваит $Ca^7Fe^6_3Si^4_2O_8OH$	1,2	0,51	1,4	0,27	0,9	0,22	1,2	A	<i>Nm</i>	<i>Np</i>
	3,6		3,1		1,8		3,0	B	<i>Np</i>	<i>Nm</i>
	1,4		3,7		8,9		3,7	C	<i>Ng</i>	<i>Ng</i>

Велико влияние дисперсии и в структурах с более высокими частными двупреломлениями – адамите, фаялите, тефроите, лепидокроките. Для гетита совпадение с экспериментом полное для показателей преломления, измеренных в красной области видимого спектра. Методика расчета влияния дисперсии на оптическую ориентировку не разработана, а ее влияние накладывается на влияние металловидных связей.

Таким образом, в оксидных и силикатных минералах вероятно образование дополнительных направленных связей между атомами переходных металлов (металло-видных связей), влияющих на ориентировку оптической индикатрисы, оптический знак и величину показателей преломления. если расстояния между ними по величине не более 30 % расстояний в металлах.

Обменное взаимодействие атомов переходных металлов приводит к образованию непрерывной связевой цепочки Me–Me или цепочек разной длины в зависимости от архитектурного рисунка структуры при перекрытиях неполностью заполненных d-оболочек.

Влияние связей Me–Me на оптические свойства зависит от их количества в элементарной ячейке и расстояний, на которых проявляются перекрытия электронных орбит. Для таких минералов характерно изменение ориентировки оптической индикатрисы или оптического знака, повышение показателей преломления и их дисперсии. Оптические свойства соединений в пределах изоструктурной серии могут свидетельствовать о наличии дополнительных связей, если меняется ориентировка показателей преломления.

Проверено влияние гидроксильно-водородных связей в минералах с такими связями. (табл. 4.22). В случае портландита необходимо допустить значение полярности гидроксильно-водородной связи $\alpha_{H-O \dots H} = 0,3-0,5 \text{ \AA}^3$, т. е. ниже, чем в брусите ($0,9 \text{ \AA}^3$).

По результатам расчета α_t разных мотивов четко прослеживается влияние мотива Me–Me-связей, усиливающих обычно октаэдрические мотивы, на ориентацию N_g в гетите, либетените по сравнению с их структурными аналогами – диаспором и андалузитом, а также в диоптазе, ильваите, штольците, литиофилите.

Таблица 4.22

Расчет оптической ориентировки с учетом гидроксильных связей

Минерал Формула КЧ	Мотивы полиэдров и связей						Сред нее α_{ts}	Ориентировка $Ng Nm Np$		
	тетраэдров и Н-О ... Н $c > 0,45$		октаэдров и MeOn $c <$ 0,45		Me–Me			По осям	Экспе- римент	Расчет
	α_t	Вес. %	α_t	Вес. %	α_t	Вес. %				
Брусит	0,8	0,70	1,0	0,30	-	-	0,8	A	Np	Np
	1,2		0,7			-	1,0	C	Ng	Ng
Портландит	0,7	0,75	1,3	0,25	-	-	0,9	A	Ng	Ng
	1,0		0,8		-	-	0,9	C	Np	Np
Диоптаз	2,8	0,44	1,6	0,26	1,6	0,30	2,1	A	Np	Np
	2,1		1,5		14,8		5,7	C	Ng	Ng
Ильваит	1,2	0,51	1,4	0,27	0,9	0,22	1,2	A	Nm	Np
	3,6		3,1		1,8		3,0	B	Np	Nm
	1,4		3,7		8,9		3,7	C	Ng	Ng

Для минералов типа оливина характерны разные мотивы Me–Me-связей: в фаялите – цепочки из колец в (100), в трифилине – литиофилите присутствуют прерывистые связи Me – Me в (100).. Наблюдаемые частичные несовпадения расчета с экспериментом объясняются неучетом в расчетной методике влияния эффекта наложения архитектурных мотивов, что приводит к сокращению величин N_i в определенном направлении и переориентации Nm или Np . Этот эффект в каждой структуре индивидуален.

Таким образом, предложенный метод расчета ориентировки оптической индикатрисы для минералов, содержащих металлы d-подгрупп, на 90% оказывается достоверным. Этот метод расчета можно использовать для прогноза структурных мотивов различных связей. Результаты расчетов указывают на преимущество метода – учитывается не только влияние анизотропии структуры, но и влияние химической природы атомов через весовые множители связей на оптическую ориентировку. Влияние мотива более ковалентных связей (в тетраэдрах, треугольниках) четко прослеживается по сравнению со связями в октаэдрах и MeO_n -полиэдрах для большинства структур. В ряде структур влияние мотива более ковалентных связей почти одинаково по разным направлениям ($\alpha_A \approx \alpha_C$) в шеелите и штольците, гелените и окерманите, брусите и портландите). Тогда оптическая ориентировка определяется мотивами MeO_n -полиэдров или металлоидных связей. В этом случае метод расчета поляризуемости по весовым множителям позволяет предсказать изменения в оптической ориентировке минералов в пределах одного структурного типа.

На основе проведенных расчетов для известных минералов, можно утверждать, что расчет поляризуемости по предложенной методике позволяет сделать выводы о роли различных структурных мотивов в кислородных соединениях для дисперсных минералов. Расчеты можно проводить для необходимого числа моделей. Сравнение расчетной и экспериментальной оптической ориентировки позволит для тонкозернистых минералов с неизвестной структурой сделать выводы о структурных мотивах соединения, координационных полиэдрах, их ориентации в пространстве и связи между собой.

Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТРУКТУРНОЙ КРИТАЛЛООПТИКИ К ДИСПЕРСНЫМ МИНЕРАЛАМ

Изложенные выше методики были применены к ряду природных и искусственных дисперсных минералов. Полученные результаты излагаются ниже.

5.1. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛАЗАРЕНКОИТА

Новый минерал лазаренкоит $(\text{Ca}, \text{Fe}^{2+})\text{Fe}^{3+}\text{As}^{3+}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, по данным проведенных исследований методами рентгенографии, электронной дифракции и ИК спектроскопии, отнесен к сложным окислам с октаэдрическим трехвалентным мышьяком и с водой молекулярного типа [166]. Для минерала выбрана ромбическая (псевдогексагональная) ячейка с параметрами в (Å): a_o (или b_o)=21.80, b_o (или a_o)=12.64 и c_o =8.40. При $z=10$ расчетная плотность 3.59 хорошо согласовалась с экспериментальной (3.45).

Оптические константы лазаренкоита при ориентировке $Ng \parallel C$ и вдоль удлинения волокнистых микрокристаллов определены непосредственно в высокопреломляющих средах (± 0.003): $Ng=1.955$, $Nm=1.920$ и $Np=1.820$. Расчетный угол $2V$ составляет около 60° . Минерал оптически отрицательный (острая индикатриса – Np).

Структуру лазаренкоита, несмотря на многие попытки, определить не удалось по причине тонкодисперсного состояния минерала и весьма ослабленных рентгенограмм. Видимо, и в ближайшем будущем традиционным рентгеновским методом она не будет расшифрована. Возникла необходимость привлечения других методов, способных провести структурное моделирование нового минерала. В настоящем его исследовании использован метод структурной рефрактометрии, пока что в отечественной практике мало привлекаемый для ведения структурного анализа.

На первом этапе исследований был произведен выбор возможного геометрического типа структуры лазаренкоита. Игольчато-волокнистая форма кристаллов минерала говорит в пользу более реального цепочечноподобного мотива в пределах каркасной, островной или собственно цепочечной структуры. После проведенного расчета заряда, приходящегося на один атом металла мышьяк-кислородного или железо-мышьяк-кислородного радикала, предпочтение было отдано каркасному типу. Так, для возможных радикалов лазаренкоита $[\text{Fe}^{3+}_2\text{As}^{3+}_6\text{O}_{14}]$ (заряд = 0.5), $[\text{Fe}^{2+}(\text{As}, \text{Fe})^{3+}_8\text{O}_{14}]$

(заряд = 2.9) и $[(\text{As}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_8\text{O}_{12}]$ (заряд = 0) получен интервал (от 0.5 до 0) очень низких зарядов, который свидетельствует о том, что структура этого минерала должна быть действительно весьма конденсированной, представленной каркасом из атомов As, Fe и O. Известно, что высокозарядные мышьяковистые радикалы $[\text{As}^{3+}_2\text{O}_2]$ (заряд = 1), $[\text{As}^{3+}_4\text{O}_9]$ (заряд = 1.5) и $[\text{As}^{3+}_2\text{O}_5]$ (заряд = 2) отвечают собственно цепочечным и островным структурам соответствующих соединений трехвалентного мышьяка.

Рефрактометрический метод структурного анализа, показанный выше и в статьях [90-102] позволяет прогнозировать координацию атомов в кристаллической решетке минерала. Экспериментальная рефракция лазаренкоита, определенная с учетом его общей формулы, показателей преломления и рентгеновской плотности, оказалась равной 128.0 см^3 . В табл. 5.1 представлены величины аддитивной рефракции минерала, рас-

считанные как суммы входящих в его состав оксидов при различной координации металлов (5 вариантов). При этом рефракция молекулярной воды (3.60) определена по графику ее зависимости от частоты валентных колебаний в ИК спектре минерала, приведенному в главе 3 и работах [93, 96]. Видно, что наилучшая сходимость экспериментальной рефракции лазаренкоита характерна для вариантов IV и V, т. е. для случаев, когда координация As^{3+} близка к 3 (искаженный октаэдр, показанный ИК спектром минерала), а координация двухвалентных металлов 7 или 8.

Таблица 5.1.

Варианты координации (k) катионов и расчетные рефракции ($R_{ад}$)

Варианты	Координация катионов				$R_{ад}$, $см^3$
	As^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ca	
1	As^{3+}_6	Fe^{3+}_6	Fe^{2+}_6	Ca^{2+}_6	121,1
2	As^{3+}_6	Fe^{3+}_6	Fe^{2+}_4	Ca^{2+}_4	123.8
3	As^{3+}_3	Fe^{3+}_4	Fe^{2+}_6	Ca^{2+}_6	129,0
4	As^{3+}_3	Fe^{3+}_4	Fe^{2+}_8	Ca^{2+}_8	127.7
5	As^{3+}_3	Fe^{3+}_4	Fe^{2+}_7	Ca^{2+}_8	128.3

Для дальнейшего выбора более вероятного структурного мотива лазаренкоита были использованы экспериментально полученные оптические свойства минерала (показатели преломления, оптический знак, угол $2V$, оптическая ориентировка), а также представление о псевдогексагональной ячейке, цепочечном мотиве в каркасной структуре и координации As^{3+} в виде искаженных октаэдров. Поиск структурной модели был проведен на основе расчета поляризуемости атомов и связей в структуре минерала в направлении осей А, В и С [12, 94, 99]. При этом было учтено, что среди структур сложных оксидов с цепочноподобным мотивом из октаэдров и с гексагональной упаковкой известны гетит, брукит, псевдобрукит и производные от них структуры (табл. 5.2).

Таблица 5.2.

Параметры элементарных ячеек и их отношения

Минерал	ao	bo	Co	ao / bo	co / bo
Лазаренкоит 1	12,6	21,8	8,40	0,57	0,38
Лазаренкоит 2	21,8	12,6	8,40	1,73	0,69
Гётит	4,65	10,0	3,04	0.46	0,30
Брукит	9,18	5,5	5,20	1,70	0,94
Псевдобрукит	9,80	10,0	3,70	0,98	0,37

Были проанализированы отношения параметров элементарных ячеек этих структур и лазаренкоита (для двух установок осей: лазаренкоит I $a_0 = 12.64$ и лазаренкоит II $a_0 = 21.8$).

В табл. 5.2 приведены полученные результаты, из которых следует, что в случае первой установки осей для лазаренкоита отношения параметров элементарной ячейки

наиболее близки к ячейки гётита, и отклонения скорее всего связаны со значительным искажением мышьяковых октаэдров в новом минерале. В случае второй установки осей отдельные отношения параметров коррелируются с ячейками брукита и псевдобрукита. Отсюда для расчета поляризуемости кристалла в направлениях осей А, В и С и выбора возможной структурной модели лазаренкоита были использованы модели структур по типу гётита, брукита и псевдобрукита.

Для модели гётита с прямыми sdвоенными цепочками октаэдров характерны четыре общих ребра октаэдра и принадлежность каждой вершины трем октаэдрам. Между sdвоенными цепочками остается трубчатое пространство толщиной в ребро октаэдра и шириной в два октаэдра. На часть цепочки в два октаэдра приходится пустое пространство в 4–8 октаэдров, где могут разместиться молекулы воды и атомы кальция и железа. Лазаренкоитовый радикал $[\text{Me}_4\text{O}_7]$ с уменьшенным на 1/4 числом атомов кислорода и связей, приходящихся на один металл, по сравнению с гётитовым радикалом $[\text{MeO}_2]$ образуется за счет -дополнительных связей кислорода с двухвалентными атомами (Са и Fe^{2+}), входящими в состав нового минерала.

Брукитовая модель, как известно [83], характеризуется зигзагообразными цепочками, параллельными оси С и соединенными в прерывистые слои. Октаэдры имеют по три общих ребра, а каждая вершина октаэдров поделена на три. Молекулы воды и высоко координированные двухвалентные атомы могут разместиться в выступах цепей, скрепляя их.

Структура псевдобрукита представлена каркасом искаженных октаэдров, имеющих разное число общих ребер (4 и 6). Выделяются зигзагообразные цепи, параллельные оси А, из октаэдров с общими ребрами, и цепи, параллельные оси С из октаэдров, связанных общими вершинами.

В дальнейшем при выборе одной из трех описанных структур было сделано допущение о существовании в ней ионно-ковалентных связей As–О, Fe–О и Са–О и отсутствии связей типа As–As, Fe–Fe между катионами. Зная количество связей в октаэдрическом мотиве гётита, брукита и псевдобрукита, их конкретное расположение в атомно-связевых рядах, т. е. плотность расположения атомов и связей в данном направлении, а также средний угол между направлением связи и ряда, были получены обобщенные формулы для расчета электронной поляризуемости (α) по осям А, В, С (табл.5.3). Значения атомных и связевых поляризуемостей для соответствующих атомов взяты из таблиц в главах 3 и 4.

Таблица 5.3

Обобщенные формулы для расчета поляризуемости в структурах гётита, брукита и псевдобрукита по осям А, В и С.

Гётит	Брукит	Псевдобрукит
$\alpha_A = (x + y \cos 56^\circ)/32$	$\alpha_A = (x + y \cos 60^\circ)/26$	$\alpha_A = (x + y \cos 53^\circ)/22$
$\alpha_A = (x + y \cos 47^\circ)/24$	$\alpha_A = (x + y \cos 54^\circ)/16$	$\alpha_A = (x + y \cos 66^\circ)/38$
$\alpha_A = (x + y \cos 36^\circ)/24$	$\alpha_A = (x + y \cos 60^\circ)/24$	$\alpha_A = (x + y \cos 52^\circ)/28$

Суммарные поляризуемости атомов (x) и связей (y) элементарной ячейки лазаренкоита при $Z=10$ соответственно равны 290.5 и 636.0 Å³. Эти данные и приведенные обобщенные формулы позволили рассчитать оптические свойства нового минерала в гётитовом, брукитовом и псевдобрукитовом структурных вариантах (табл. 5. 4). Расчеты показали, что вычисленная оптическая ориентировка полностью совпадает с экспериментальной для лазаренкоита в случае лишь гётитовой структурной модели минерала. То же самое относится к оптическому знаку и величине угла $2V$.

Таблица 5.4

Результаты расчета оптических свойств лазаренкоита для разных структурных моделей

Оси	Структурные модели								
	Гётит			Брукит			Псевдобрукит		
	a , Å ³	О.О.	О.З. 2V	a , Å ³	О.О.	О.З. 2V	a , Å ³	О.О.	О.З. 2V
A	17,9	Np	(–)	23,4	Np	(+)	30,6	Ng	(–)
B	30,2	Nm	54°	41,5	Ng	40 °	14,5	Np	76 °
C	33,5	Ng		25,4	Nm		24,4	Nm	

Примечание: О.О. – оптическая ориентировка, О.З. – оптический знак

Таким образом, использованный в данном исследовании метод структурной рефрактометрии и проведенные на его основе расчеты позволяют полагать, что наиболее вероятный архитектурный мотив гётитоподобной структуры лазаренкоита составляют сдвоенные почти прямые цепочки из сильно искаженных октаэдров As³⁺ и Fe³⁺, которые скрепляются восьми- или семивершинниками Ca и Fe²⁺, а также молекулами воды с сильными водородными связями. Параметр псевдогексагональной элементарной ячейки минерала a_0 однозначно равен 12.64 Å.

5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГИДРОГАЛЛОСИЛИКАТОВ ЛИТИЯ

Показать применение графических приемов структурной рефрактометрии можно на примере дисперсных фаз, образующихся в гидротермальной системе Li₂O – Ga₂O₃ – SiO₂ – H₂O при 200° [140]. Поле кристаллизации гидротетрасиликата лития состава Li₂SiO₃·0,5H₂O (рис.5.1) при добавлении Ga₂O₃ непрерывно переходит в поле кристаллизации фазы S₁ переменного состава Li₂Ga_{0,2-0,4}Si_{20,9-0,8}O_{3,3}(H₂O)_{0,5}, которое сменяется полем кристаллизации фазы S₂ состава Li₂Ga_{0,4-0,8}Si_{0,8-0,6}O_{3,7}(H₂O)_{0,5}. Структура Li₂SiO₃ состоит из тетраэдров лития и кремния, которые образуют метасиликатные цепи. На рис. 5.1. показаны положения молекул воды при образовании структуры гидротетрасиликата лития Li₂SiO₃·0,5H₂O и возможные положения атомов галлия при образовании фазы S₁. Фаза S₁ имеет рентгенографическое сходство с фазой гидротетрасиликата лития, которая идентична по рефлексам безводному Li₂SiO₃ с цепочечным мотивом из цепочек LiO₄ и SiO₄-тетраэдров || C.

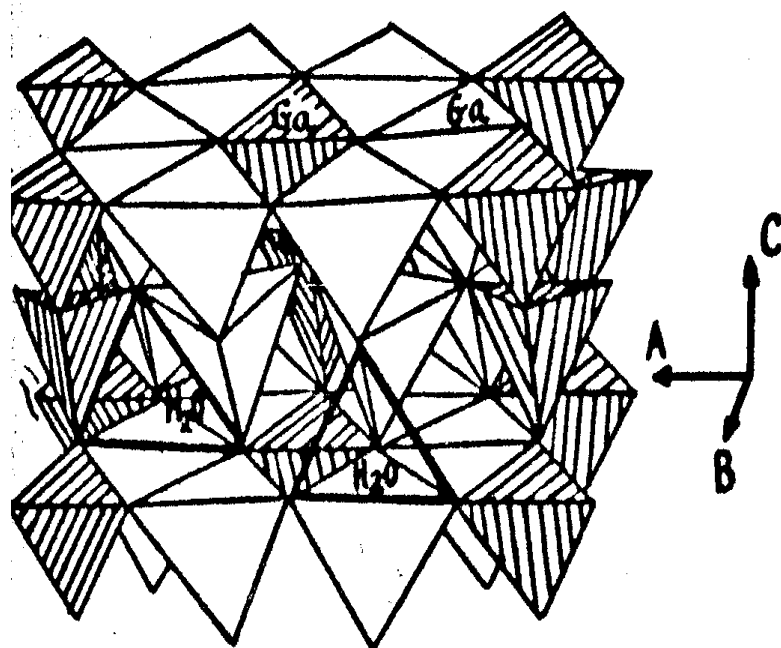


Рис. 5.1. Структура Li_2SiO_3 по [14]: заштрихованы тетраэдры кремния, белые – тетраэдры лития

В то же время морфология и оптические свойства фазы L отличаются: глобулярная форма агрегатов с лучистым внутренним строением, оптически (—) удлинение зерен в отличие от (удлинения +) для безводной фазы. Значение N_{cp} фазы L понижено по сравнению с безводным Li_2SiO_3 до 1,550, так же как двупреломление (0,002). Это свидетельствует о потере полярности структуры, что возможно при появлении дополнительного мотива из водородных связей, который должен быть ориентирован вдоль плоскости (001), т. е. перпендикулярно цепям Si – O и Li – O-связей. Отсутствие роста величины N_{cp} свидетельствует о сохранении координации Li и Si. Точка L находится в поле ковалентно-ионных связей с дополнительными водородными связями на диаграмме поляризуемости (рис.3.14 и 3.16).

Фаза S_1 имеет изометрическую морфологию зерен размером 1–2 нм и мерцательную анизотропию. Суммарных фаз с исходными продуктами (GaOOH) не образует, с фазой L – изоморфные смеси до предельного замещения 0,2 моля Ga_2O_3 с одновременным увеличением параметра c_0 [140]. При большем количестве Ga_2O_3 на рентгенограмме появляется ряд новых рефлексов, не индицируемых по аналогии с Li_2SiO_3 . На графиках N_{cp} , d и $R_{экс}$ (рис.5.2) происходит излом прямой, начиная с содержания 0,2 Ga_2O_3 , причем отклонения $N_{cp} = 0,01 - 0,02$ и $d = 0,1 - 0,2$ положительны, а отклонения рефракции отрицательны. Эти величины соответствуют морфотропному переходу IV с изменением второстепенного мотива. Второстепенный мотив может быть образован связями Li–O и водородными. Большой угол наклона прямых для величин N_{cp} и d , так же как снижение величины $R_{экс}$, указывает на большую плотность нового мотива.

Результаты химического анализа фаз пересчитаны на кристаллохимическую формулу с метасиликатным радикалом. Количество Ga превышает предельную величину 1/4, характеризующую замещение в цепях SiO_4 -тетраэдров галлием. Поскольку размеры ребер LiO_4 - и GaO_4 -тетраэдров близки, можно предположить замещение галлием

одного из тетраэдров Li в его мотиве – трубчатом радикале, параллельном цепям SiO_3 , и имеющем в сечении гексагональное кольцо.

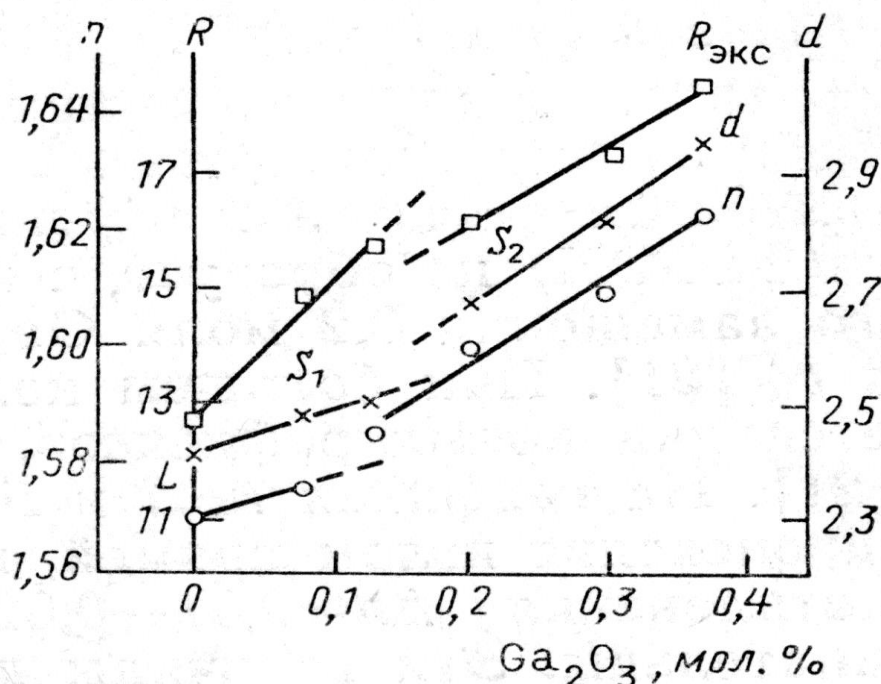


Рис. 5.2. Зависимость n , d и $R_{\text{экс}}$ от состава для фаз S_1 и S_2

Применен расчет заряда радикала. Для фазы S_1 величина заряда = 2.1. Расчет заряда для фазы S_2 в случае чисто кремниевого главного мотива показывает его нереальность (-4,76), так как пределы для островных радикалов 2.4 – 4,0. Расчет с предельным замещением показывает заряд, соответствующий заряду для сеток и слоев (пределы 1,5 – 0,7) с 50%-ным замещением кремния.

Построение графика величины $N_{\text{ср}}$ для составляющих оксидов (в данном случае взяты составляющие части в виде силиката исходного и оксида как наиболее информативные) показано на рис. 5.3

Прямолинейная зависимость показывает, что координационные числа всех металлов равны 4 и мотивы всех фаз близки, так как точки располагаются на прямой. Следовательно, обе фазы содержат метасиликатные структурные мотивы в виде Li-Ga-цепей и противоположно направленные Li – O – H – цепи или тетраэдрические сетки с мотивами $\text{LiGaO}_2 \cdot 0,5(\text{H}_2\text{O})$.

Использование диаграммы плотности поляризуемости показало, что точки обеих фаз находятся в поле ковалентно-ионных связей с дополнительными водородными. Точки фаз находятся в своем поле, так как средняя степень ионности всех связей 65%.

Вода из фаз удаляется двухступенчато (130 и 400°), что показано дериватографическим исследованием [140]. Нагревание выше 400° приводит к повышению $N_{\text{ср}}$ на 0,010 в интервале 100 – 200°, а затем выходит на плато, удаление воды при 400° не оказывает влияния. Это свидетельствует о том, что мотив водородных связей не сплошной, а прерывистый, водородные связи слабые. Возможно, вода находится в замкнутых небольших полостях. С этим выводом согласуются данные о совместном удалении с во-

дой части атомов Li для фаз S_2 . Можно предположить цеолитоподобную структуру с малым размером окон, в которой единый сетчатый прерывистый мотив $Li - O \dots H_2O$ -связей.

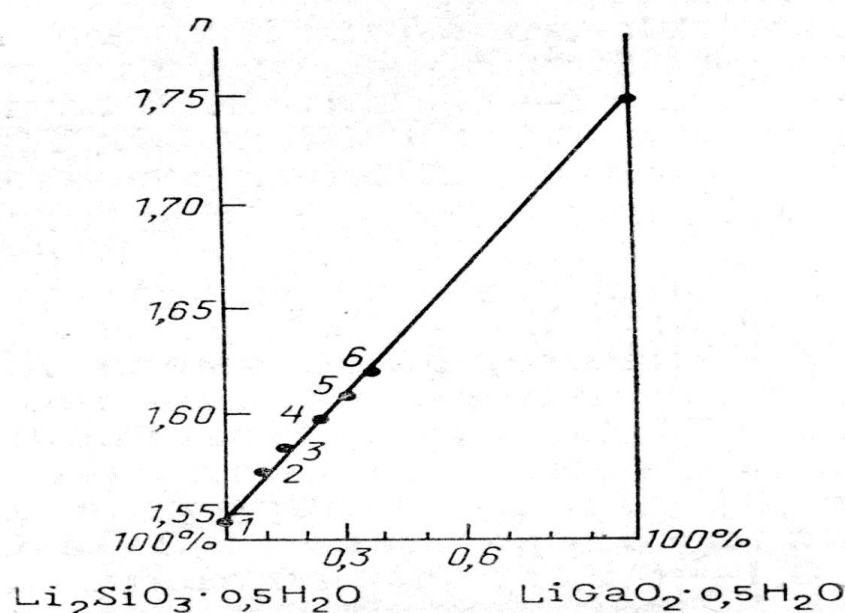


Рис. 5.3. График изменения N_{cp} для фаз S_1 и S_2 и их составных частей

Рефрактометрическим методом осуществлена проверка координации всех катионов и структурных мотивов (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Результаты расчета аддитивных рефракций для фаз S_1 и S_2

№	Формула	N_{cp}	Плотность	$R_{экс}$	$R_{ад1}$	$R_{ад2}$
1	$Li_2SiO_3 \cdot 0,5(H_2O)$	1,552	2,16	14,66	14,03	14,30
2	$Li_2SiO_3 \cdot 0,2(H_2O)$	1,570	2,41	12,73	13,00	13,20
3	$Li_{1,92}Ga_{0,05}[Si_{0,90}Ga_{0,10}O_3](H_2O)_{0,5}$	1,575	2,48	14,90	15,13	15,32
4	$Li_{1,88}Ga_{0,09}[Si_{0,85}Ga_{0,15}O_3](H_2O)_{0,5}$	1,585	2,50	15,78	15,58	15,74
5	$Li_{1,82}Ga_{0,13}[Si_{0,77}Ga_{0,23}O_3](H_2O)_{0,4}$	1,660	2,69	16,13	15,98	16,11
6	$Li_{1,71}Ga_{0,20}[Si_{0,69}Ga_{0,31}O_3](H_2O)_{0,3}$	1,610	2,83	17,34	17,03	17,18
7	$Li_{1,62}Ga_{0,23}[Si_{0,63}Ga_{0,37}O_3](H_2O)_{0,5}$	1,623	2,95	18,56	18,28	18,49

Вариант I структурной модели предусматривал метасиликатные цепи $(Si,Ga)O_3$ с замещением кремния не более 1/4 и трубчатый мотив $(LiGa)O_3$ из тетраэдров Li, замещенных частично Ga и связанных водородными связями с молекулами H_2O , находящимися в пустотах трубки (аналог структуры $Li_2SiO_3 \cdot 0,5H_2O$). При расчете использовалась рефракция SiO_2 для цепочечного мотива и рефракция Ga_2O_3 для цепей и гексагональной сетки с пустотами, величины которых определены по диаграмме (рис. V.19), а также рефракцию H_2O , равную 3.54.

Структурный вариант II модели также предусматривал метациепи $(Si,Ga)O_3$, но мотив Li и Ga – в виде гексагональной сетки с молекулами H_2O в центре кольца. Для

всех образцов фаз S_1 и S_2 вычислены аддитивные рефракции по двум структурным вариантам. Результаты расчетов по варианту I ближе к значениям *Рэкс* для образцов с малым содержанием Ga_2O_3 . Для образцов фазы S_2 величина аддитивной рефракции по варианту II ближе к величине *Рэкс*, чем по варианту I. Это указывает на изменение мотива Ga и Li, превращение его в кольцевой или слоевой.

Таким образом, применение метода структурной рефрактометрии к исследованию дисперсных фаз S_1 и S_2 позволило выявить их структурные мотивы, типы и направления связей.

5.3. ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ ГИДРОДИАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ

Аморфные гидроксиды алюминия известны как эффективные сорбенты для извлечения лития из природных рассолов или технологических растворов [56, 58, 60, 119]. В результате взаимодействия образуется двойной гидроксид $LiOH \cdot 2Al(OH)_3 \cdot (2-4)H_2O$, далее обозначаемый ГДАЛ–ОН. Гидроксил-ион может быть заменен на Cl, Br, I с образованием соединений ГДАЛ–Ап. Продукты реакции отличаются плохой окристаллизованностью. По данным рентгенографического анализа ГДАЛ сохраняет параметры гексагональной элементарной ячейки гидраргиллита [58, 76, 77, 78]. По данным оптической и электронной микроскопии ГДАЛ–ОН образует оптически гомогенную суммарную фазу с гидраргиллитом [101], что показано на рис. 2.8.

По кристаллооптическим данным соединение ГДАЛ–ОН является наиболее высокосимметричной формой из всех разновидностей ГДАЛ–Ап (Ап – Cl, Br, I), так как сечения по (0001) имеют тригональную форму, изотропны, фиксируемый аномальный угол $2V$ очень мал (5°). Другие разности ГДАЛ –Ап проявляют анизотропность разрезов (0001) и характеризуются большими углами $2V$ [77]. Рентгеновское определение моноклинной сингонии с очень малым углом моноклининости элементарной ячейки ($0,7^\circ$) для ГДАЛ–ОН, близким к таковому для байерита ($0,3^\circ$) и гидраргиллита ($0,5^\circ$) [10], не противоречит отнесению ГДАЛ–ОН к наиболее высокосимметричной форме ГДАЛ–Ап. На рис. 5.4 показано изменение $n_{ср}$ при увеличении количества Al в серии соединений $LiOH \cdot H_2O$ – ГДАЛ–ОН – $Al(OH)_3$.

Свойства ГДАЛ–ОН строго аддитивны относительно свойств крайних точек, как будто имеем дело со смесью двух фаз. В это же время двойное соединение алюминия и лития имеет рентгенограмму, отличную от исходных фаз. Аддитивный состав в точке ГДАЛ–ОН соответствует расчетному составу соединения с $2(H_2O)$. Следует отметить, что нечувствительность показателей преломления к количеству воды в составе соединения (2-4 молекулы) свидетельствует о слабых химических связях воды, внедряющихся в структуру последнего, с другими элементами структурного мотива. Такие случаи широко известны для кислородных соединений. Аддитивность оптических свойств свидетельствует об одном типе структурного мотива (слоистом) во всех трех соединениях, т. е. имеет место объединение мотивов твердых фаз в крайних точках в один для двойного соединения с теми же координационными числами катионов. Координация катионов оказывает решающее влияние на величину показателя преломления.

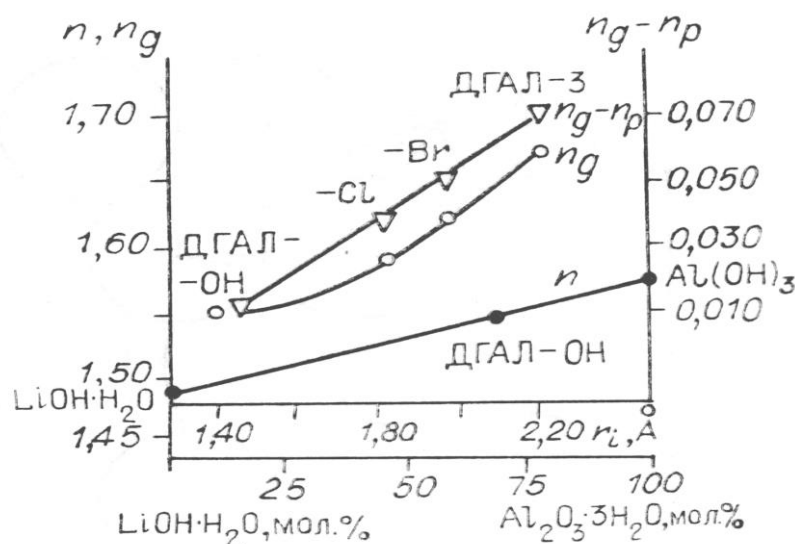


Рис. 5.4. Изменение среднего показателя преломления (n), n_g , $n_g - n_p$ в серии соединений $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ГДАЛ-ОН– $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Рисунки полиэдров в слоях могут быть различны. Если бы атом Li в его гидроксиде имел КЧ=6 при сохранении слоистого мотива, то значение $N_{\text{ср}}$ повысилось бы более чем на 0,02—0,03, что известно из данных по полиморфизму (см. глава 3). Поэтому прямая на рис. 5.1 трансформировалась бы в кривую. О тетраэдрической координации Li свидетельствуют также близость величин $R_{\text{экс}}$ ГДАЛ-ОН и аддитивной рефракции, вычисленной как сумма рефракций $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ с КЧ Li=4 и КЧ Al=6.

Существование самостоятельного литиевого слоя, содержащего наряду с Li анионы и молекулы воды, косвенно подтверждают экспериментальные результаты, полученные при обработке ГДАЛ-ОН водой, когда 90–100 % лития переходят в жидкую фазу, а твердый остаток представляет собой практически чистый гидраргиллит.

Архитектурный рисунок расположения Li-тетраэдров не может быть идентичен псевдотетрагональной структуре $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, тем более невозможна тетрагональная пирамида, как в структуре LiOH, поскольку ГДАЛ-ОН имеет тригональную симметрию пластин под микроскопом. Построена структурная модель ГДАЛ-ОН на основе гексагональной плотнейшей упаковки анионов и определены места атомов Li (рис. 5.5).

Если ориентировать три связи L–O почти в плоскости (0001) и одну параллельно оси C, то тетраэдр должен быть полярным и приобрести тригональную симметрию (рис. 5.6). Любая другая ориентация тетраэдра привела бы к нарушению действия осей симметрии третьего порядка.

На вертикальное расположение связи Li–ОН указывают кристаллооптические данные об одноосности и тригональной сингонии кристаллов ГДАЛ-ОН, а также рост значений двупреломления в вертикальной плоскости кристалла, пропорциональный увеличению радиуса внедряющихся анионов Cl, Br.

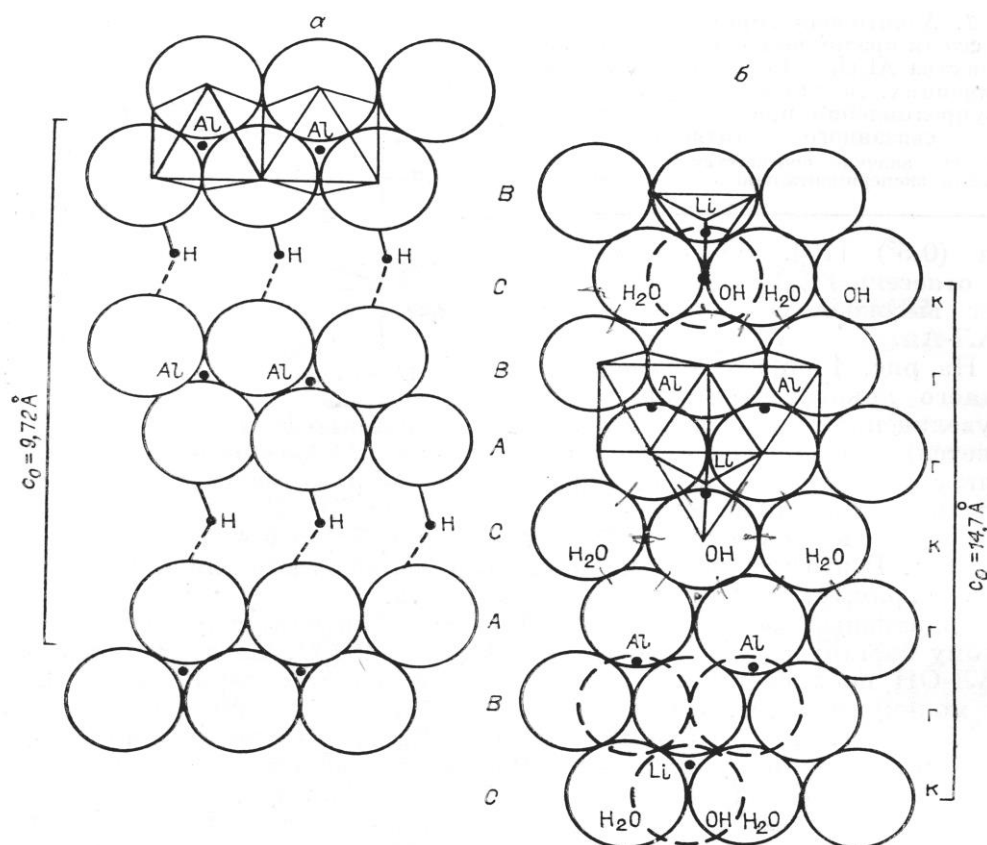


Рис. 5.5. Сечение плоскостью (10^{-10}) элементарной ячейки: а) гидраргиллита с раздвижением Al-слоев связями O-H...O; б) ГДАЛ-ОН с показом связей Al-OH, Li-OH и положений молекул H_2O , ионов Li и Al.

Внедренные OH-ионы и анионы могут располагаться в ДГАЛ-ОН по двум вариантам плотнейшей упаковки: гексагональному или кубическому [14]. При первом варианте гексагональной упаковки анионные слои А и В чередуются ВАВАВА (рис. 5.2а). Рассмотрим в плоскости (0001) следствия этого процесса. Гексагональная плотнейшая упаковка атомов кислорода в гидраргиллите содержит оси третьего порядка [15], выходящие из вершин и центров треугольников ячейки, что определяет кратность всех атомов (рис. 5.6).

Две октаэдрические пустоты в центрах треугольников ячейки заняты атомами Al, образующими корундовое кольцо. Третьи пустоты создают каналы, параллельные оси С. Если атомы Li занимают какие-либо тетраэдрические пустоты (1), действие осей третьего порядка приводит к увеличению их кратности до трех при кратности Al, равной двум, что не согласуется с химической формулой соединения. Если атомы лития поместить в октаэдрические пустоты Al- или Li-слоя по углам ячейки (позиция II), кратность Li, равная единице, сохраняется, но 6 связей L-O будут давать одинаковый вклад в значение показателя преломления, измеренного параллельно и перпендикулярно С, так же как и связи Al-O. В этом случае не будет наблюдаться роста двупреломления в вертикальной плоскости при переходе от OH-разности к C1-, Вг-, 1-разностям исследуемого соединения. При сохранении КЧ=4 для Li в этой позиции наклонное положение связи Li-An в двух вариантах расположения тетраэдра $Li(OH)_4$ будет приводить

к анизотропности сечения (0001), что также не согласуется с экспериментальными данными.

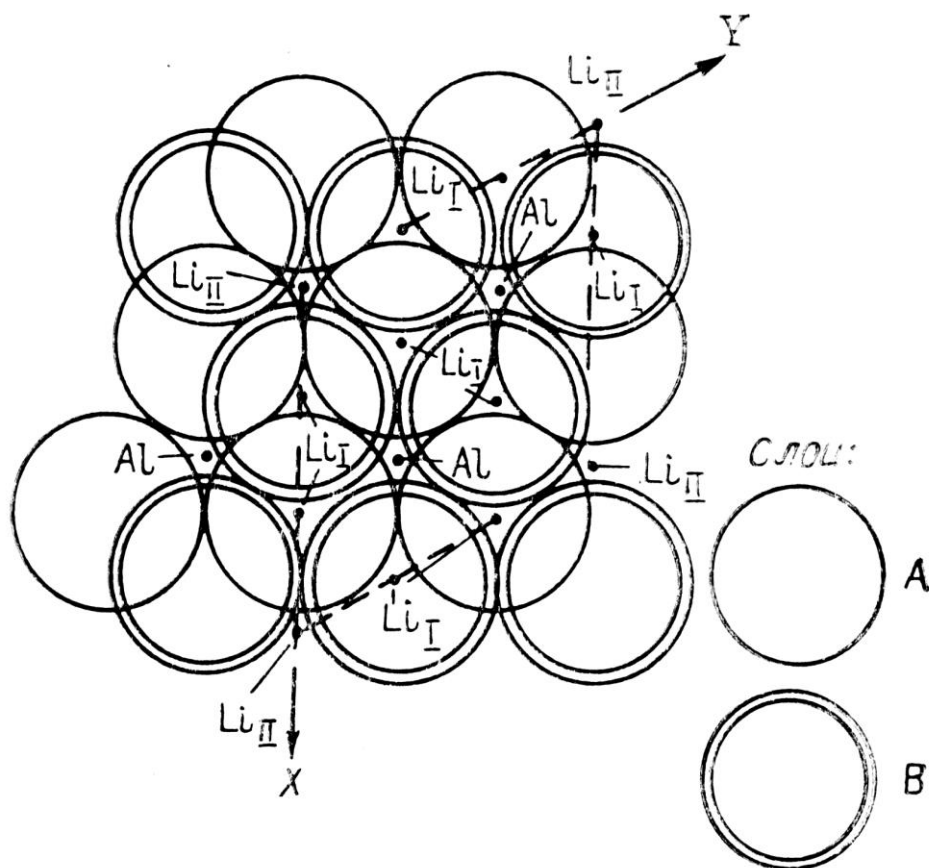


Рис. 5.6. Проекция на (0001) двуслойной гексагональной упаковки. Показаны возможные положения атомов Li (позиция I и II) в Р-ячейке

Второй вариант расположения анионов в Li-слое по кубической кладке слоев приводит к образованию смешанно-слойной плотнейшей упаковки (рис. 5.7).

В отличие от кубической упаковки ABCABC [14] наблюдается следующее чередование слоев CBACBACBA (рис. 5.2б) и возникает шестислойная смешанная упаковка в пределах ячейки. Упаковка симметрична относительно центрального слоя типа С [14] (анионы при внедрении закрывают октаэдрические пустоты, образуя слой кубической кладки). Атом Li может занимать позицию в тетраэдрической пустоте напротив внедренного OH-иона, не разрывая связи во внедряющейся молекуле LiOH (C1, Bг, I). Связь Li–An вертикальная, и кратности Li и An равны единице. Образование тетраэдра Li-(OH)₄ осуществляется через три другие связи с ближайшими уже имеющимися в структуре Al(OH)₃ OH-ионами Al-октаэдрического слоя. Таким образом, находит свое объяснение легкость протекания процесса интеркаляции солей лития в Al(OH)₃ [56, 60, 119]. Вертикальное сечение кислородных слоев не будет отличаться от аналогичного сечения упаковки ABABAB (см. рис. 5.2б), так как слой С смещен относительно положения А-слоя по горизонтали вдоль оси X, и на этой проекции они совпадают. При диаметре кислорода в слое 2,6Å полный набор слоев в шестислойной упаковке со-

ответствует экспериментальному параметру $c_o = 14,7\text{\AA}$ (с учетом сокращения высоты слоя за счет плотнейшей упаковки).

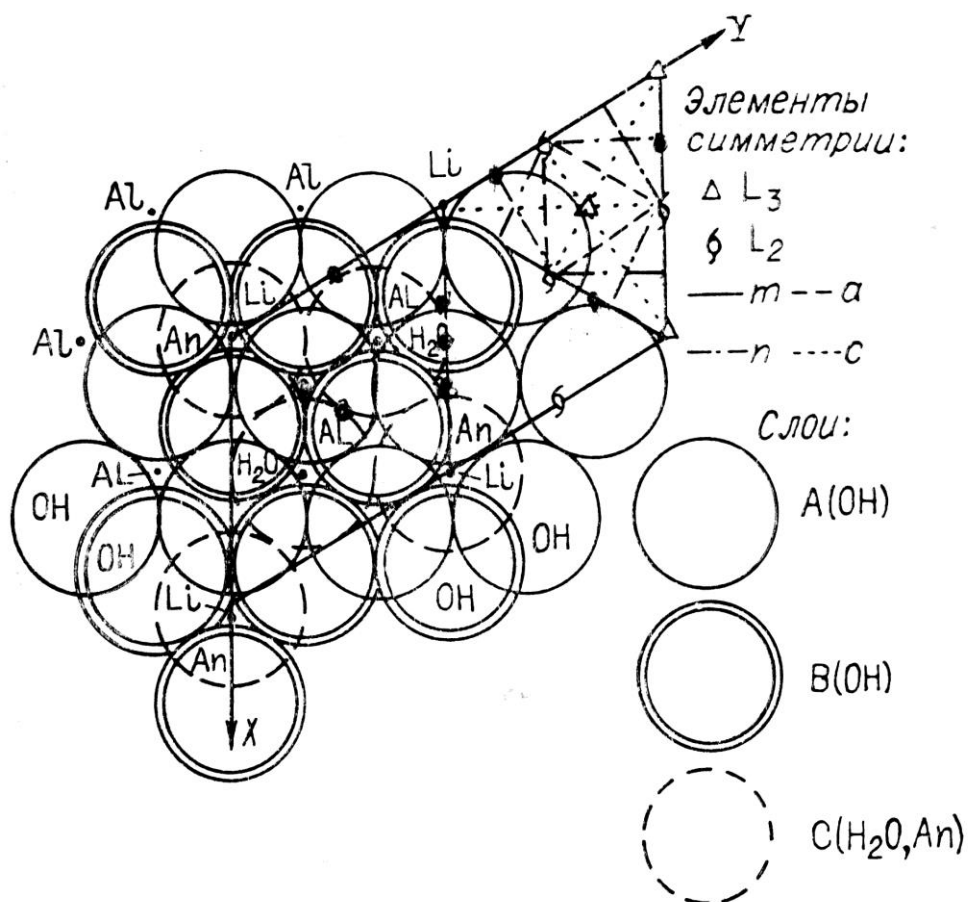


Рис. 5.7. Проекция на (0001) структуры ГДАЛ-ОН на основе шестислойной смешанной упаковки. Показаны три слоя анионов А, В, С (1/2 параметра c_o по высоте)

Внедренный анион занимает одно из трех положений плотнейшей упаковки в слое С на осях третьего порядка (рис. 5.7). Два других положения занимают молекулы воды, внедряющиеся вместе с LiOH из водного раствора, поэтому слой должен соответствовать составу $LiOH \cdot 2H_2O$. В построенной модели (рис. 5.4) чередование слоев $[Li^+OH \cdot 2H_2O]$ и $[Al^6(OH)_3]$ приводит к валовой химической формуле ГДАЛ-ОН: $LiOH \cdot 2(H_2O) \cdot Al_2(OH)_6$ или $Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 11H_2O$.

Химический анализ дает часто определяемый (среднестатистический) состав $Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot (10,3-10,6)H_2O$. Поскольку связи катиона Li с водой неравноценны, а водородные связи с OH-группами слабы, то не все места плотнейшей упаковки литий – водородного слоя могут быть заполнены молекулами воды, что приводит к колебанию состава по содержанию воды.

Маловероятно, что атом лития может «проваливаться» в октаэдрическую пустоту, расположенную под тетраэдрической в следующем слое, так как длины связей в тетраэдре $Li(OH)_4$ имеют определенное значение. Увеличение длины вертикальной

связи L–ОН должно привести к ослаблению ее влияния на оптические характеристики, что противоречит росту двупреломления и величины N_{cr} для ГДАЛ–An (An – C1, Bг, I).

Кристаллографическую пространственную группу нужно искать по системе осей третьего порядка и трем вертикальным зеркальным плоскостям симметрии. По этим признакам необходимо отбросить Р-ячейки, содержащие только оси симметрии, тем более, что такие соединения и минералы обладают постоянным игольчатым габитусом, а для ГДАЛ–ОН характерны пластинки со спайностью по (0001).

Так как Li-тетраэдры полярны в показанной ориентации (рис. 5.7), то инверсионные оси 3, 6-порядков и горизонтальные плоскости симметрии невозможны. Указанные ограничения приводят к выбору шести пространственных групп: P31m, P3m1, P3c1, P31c, P6₃cm, P6₃cm.

Таблица 5.6

Координаты атомов для ДГАЛ–ОН в пространственной группе P6₃cm

Атом	Позиция	Кратность атомов	Координаты
Li	2	A	001/12;
Li	2	a	007/12
Al	4	b	1/3 2/3 3/4; 2/3 1/3 3/4
Al	4	b	1/3 2/3 1/4; 2/3 1/3 1/4
O	6	c	1/3 0 1/6; 0 1/3 1/6; 2/3 2/3 1/6
O	6	c	2/3 0 2/3; 0 2/3 2/3; 1/3 1/3 2/3
O	6	c	2/3 0 1/3; 0 2/3 1/3; 1/3 1/3 1/3
O	6	c	1/3 0 5/6; 0 1/3 5/6; 2/3 2/3 5/6
H(Cl)	2	a	0 0 0
H(Cl)	2	A	0 0 1/2

На рис.5.7 показаны элементы симметрии ячейки, возникающие при вышеописанном расположении атомов. Три вертикальные зеркальные плоскости симметрии проходят только по направлениям кристаллографических осей ячейки X, Y, Z, поэтому из оставшихся групп выбираем две – P31m и P6₃cm. Часть позиций атомов обеих групп почти идентичны. Присутствие выходов винтовых осей на 1/2 X и 1/2 Y при наличии осей третьего порядка в центрах треугольников ячейки указывает на существование оси 6₃ в углах ячейки. Дополнительное присутствие плоскостей скольжения вдоль оси C по диагоналям ячейки определяет группу **P6₃cm**. Координаты атомов в выбранной пространственной группе показаны в таблице 5.6.

Таким образом, структурно-кристаллооптические исследования и графические построения позволили построить структурную модель ГДАЛ–ОН с использованием шестислойной смешанной упаковки и пространственной группы P6₃cm, позволяющей объяснить большинство физико-химических свойств этого соединения. Атомы Li и Al находятся в разных слоях структуры, описываемой структурной формулой: [L⁴⁺iOH · 2H₂O] · [Al₂(OH)₆], причем Li-тетраэдр полярнен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии представлены результаты многолетних исследований в области структурной рефрактометрии и кристаллооптики. Проведенные исследования позволяют систематизировать и обобщить приемы структурной рефрактометрии для дисперсных неорганических соединений.

Изучены возможности микроскопического анализа для изучения процесса кристаллизации фаз, определения типа сростаний новой фазы с исходными и получаемыми компонентами.

По типу этих сростаний делается вывод о типе плотнейшей упаковки.

Для структурного прогноза тонкодисперсных соединений используются величины среднего показателя преломления, плотности и рефракции, отражающей поляризуемость атомов под влиянием как светового поля, так и атомного строения вещества.

Разработаны полуэмпирические расчетные методы определения координации катионов в структуре дисперсного соединения, типа главного и второстепенного структурных мотивов для кислородных соединений состава ABX_n , используя расчеты рефракций атомов или их оксидов.

В работе показаны несколько приемов с использованием графиков изменения среднего показателя преломления, плотности и экспериментальной рефракции соединения при замене одного из катионов в пределах подгруппы Периодической системы.

На основе крупных статистических исследований минералов построены диаграммы связи среднего показателя преломления с плотностью упаковки атомов в структуре, плотностью поляризуемости, средним параметром элементарной ячейки. Построенные диаграммы можно использовать для прогноза свойств дисперсного минерала или неорганического соединения, в частности, для определения типа преобладающей химической связи в соединении.

Для минералов с размером зерен 30-50 нм, в которых возможны кристаллооптические измерения, разработан метод расчета оптической ориентировки показателей преломления с учетом влияния структуры. Используя понятие атомно-связевого ряда, показан метод расчета плотности атомов и связей по определенному кристаллографическому направлению. Учитывая углы, образуемые связями с кристаллографическими осями А, В и С и плотность атомных рядов, такая методика позволяет выявить роль структуры в определенном минерале и ее влияние на показатели преломления. Рассчитывая плотность поляризуемости по направлениям кристаллографических осей и сравнивая ее с оптической ориентировкой, можно прогнозировать для мелкозернистого минерала тип главного структурного мотива, направления дополнительных структурных мотивов, координацию катионов.

Структурная рефрактометрия и кристаллооптика продолжают развиваться, поскольку имеют большую перспективу в изучении современных дисперсных материалов, особенно нанопорошков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Александров К. С., Безносиков Б. В. Структурные фазовые переходы в кристаллах. – Новосибирск: Наука, 1993. – 286 с.
2. Алексеева З. Д. Диаграмма состояния системы $\text{Rb}_2\text{SiO}_3\text{--SiO}_2$ // Журн. неорг. хим. – 1963. – Т. 8. – № 6. – С. 1426–1430.
3. Архипенко Д. К., Бокий Г. Б. О возможности уточнения пространственной группы симметрии методами колебательной спектроскопии // Кристаллография. – 1977. – Т. 22. – Вып. 6. – С. 1176–1181.
4. Баринский Р. Л., Нефедов В. И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. – М.: Наука, 1966 – 247 с.
5. Баркова Ф. Ф., Порошина И. А. О некоторых свойствах гидроалюмосиликата лития состава $3,6\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,9\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 14. – Вып. 6. – 1969. – С. 83–87.
6. Баркова Ф. Ф., Порошина И. А., Меркулов А. Г. Кинетика и механизм изменения сподумена под действием 5н-раствора гидроокиси лития // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 2. – Вып. 1. – 1970. – С. 134–141.
7. Бацанов С. С. О количественной характеристике металличности связи в кристаллах // Журн. структ. хим. – 1971. – Т. 2. – № 5. – С. 883 – 838.
8. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. – М.: Высшая школа, 1976. – 304с.
9. Бацанов С. С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 238 с.
10. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. – М: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.
11. Бацанов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. – Новосибирск: Наука, 1966. – 335 с.
12. Бацанов С. С., Порошина И. А. Расчет ориентировки оптической индикатрисы ромбических минералов // ЗВМО. – 1979. – Вып. 1. – С. 74 – 79.
13. Белов Н. В. Некоторые элементарные свойства минералов в свете их тонкой структуры. – ЗВМО. – 1945. Ч. 74. – Вып. 2. – С. 80–82.
14. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 344 с.
15. Белов Н. В., Мокеева В. Н. Кристаллическая структура ильваита // Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1954. – Вып. 9. – С. 47 – 102.
16. Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Латин В. В. Петрография технического камня. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – С. 84.
17. Бергер А. С., Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П., Самсонова Т. И., Татаринцева М. И., Порошина И. А., Болдырев В. В. О влиянии механохимической активации на фазовые превращения сподумена. Сообщение 1. Активация α -сподумена в воздушной среде // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 2. – Вып. 1. – 1981. – С. 67–74.
18. Бергер А. С., Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П., Самсонова Т. И., Татаринцева М. И., Порошина И. А., Болдырев В. В. О влиянии механохимической активации на фа-

зовые превращения сподумена. Сообщение 2. Активация α -сподумена в водной среде // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – № 2. – Вып. 1. – 1981. – С. 74–80.

19. Бергер А. С., Пономарева Т. М., Томилов Н. П. Синтез и свойства галлиевого аналога цеолита Ж // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 9. – Вып. 4. – 1976. – С. 104--110.

20. Бергер А. С., Коцупало Н. П., Пушнякова В. А., Порошина И. А. О метастабильной растворимости трехкальциевого гексагидроалюмината в растворах гидроокисей щелочных металлов при 25°C // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 9. – Вып. 4. – 1973. – С. 110--115.

21. Бергер А. С., Самсонова Т. И., Порошина И. А. Синтез и некоторые свойства кристаллических галлосиликатов щелочных металлов состава $R_2O \cdot Ga_2O_3 \cdot 2SiO_2$ –Журн. неорг. хим. – Т.17. в. 5. – 1972. – с.1238-1242.

22. Бергер А, С, Томилов Н. П., Данилкин В. Н., Федоров А. П. О некоторых свойствах полиалюминатов щелочных металлов типа β -глинозема // Изв. АН СССР. – Сер. хим.. – № 4. – Вып. 2. – 1978. – С. 85--92.

23. Бокий Г.Б. О причине статистического преобладания среди одноосных кристаллов оптически отрицательных над положительными // Изв. АН СССР. – Сер. хим. – № 4. – 1944. –С. 263--265.

24. Бокий Г. Б. Иммерсионный метод. – М.: Изд-во МГУ, 1948. – 84 с.

25. Бокий Г. Б. Систематика природных силикатов. – М.: ВИНТИ, 1997. – 192 с.

26. Бокий Г. Б. Систематика природных оксидов. – М.: ВИНТИ, 2000. – 120 с.

27. Боруцкий Б. Е. Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов из нефелиновых сиенитов Хибинского массива // В сб.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. – М.: Наука, 1971. – С. 141–173.

28. Брак Д. Цолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. –784 с.

29. Будников П. П., Гистлинг А. М. Реакция в смесях твердых веществ. – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1971. – С. 141.

30. Бутт Ю. М., Тимашев В. В., Бикбау М. Я. О полиморфизме и стабилизации высокотемпературных модификаций Ca_2SiO_4 // В сб.: Химия и технология силикатов. – М.: Наука, 1975. – Вып. XXXV11. – С. 75-7.

31. Верещагин А. Н. Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. – М.: Наука, 1982. – 308 с.

32. Винчелл А. Н, Винчелл Г. В. Оптические свойства искусственных минералов. – М.: Мир, 1967. – 526 с.

33. Волькенштейн М. В. Молекулярная оптика. – М.-Л. : Гос. изд-во тех.-теор. лит., 1951. – 520 с.

34. Гайдышев И. Анализ и обработка данных // Спб: Питер, 2001. – 750 с.

35. Гапоненко С. В., Резанов Н. Н., Ивченко Е. Л. и др. Оптика наноструктур. – Спб.: Недра, 2005. – 325 с.

36. Годовиков А. А. Минералогия – М.: Недра, 1983. –381 с.

37. Гутер Р. С., Овчинский Б. В. Элементы численного анализа и математической обработки результатов опыта М.: Наука, 1970. – 432 с.

38. Данилов В. П., Лепешков И. Н., Котова Л. Т. Физико-химическое исследование сульфато- и хлорогидроксоалюмината лития // В сб.: Редкие щелочные элементы

(Труды 111 Всес. сов. по редк. щел.эл.). – Пермь: Изд-во Перм. политех. ин-та, 1969. – С. 65-72.

39. Дэна Д. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Борман Г., Фрондель К. Система минералогии. – М.: Изд-во ИЛ. – Т. 1. – 1951. – 420 с.; Т. 2. – 1953. – 773 с.

40. Евзикова Н. Э. О структурных плотностях минералов // Минер. сб. – 1966. – № 20. – Вып. 3. – С. 352--358.

41. Евтушенко Ю. М., Ромашкин С. В., Ловецкий К. П. и др. Тонкие пленки TiO_2 на основе аддуктов тетерабутоксититана и триэтиленгликоля // Хим. технология. – 2013. – Т. 14. № 5. – С. 280–285.

42. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия. – М.: МГУ, 2005. – 587 с.; 2010, 2-е изд. – 587 с.

43. Ежов А. И. Кристаллооптика. – М.: Изд-во Ун-та дружбы народов, 1987. – 186 с.

44. Захарченко Т. А. Анизотропия оптических свойств туттоновых солей // В сб.: Состав, структура и свойства минералов. – Казань: Изд-во Каз.ун-та, 1973. – С. 40-45.

45. Зуев В. В. Конституция и свойства минералов : остожно-электронный подход к исследованию некоторых проблем конституции минералов. – Л.: Наука, 1990. – 279 с.

46. Зуев В. В. Остожно-электронная кристаллохимия и свойства минералов. – СПб.: Наука, 2009. – 270 с.

47. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. – М.: Госхимиздат, 1983. – 728 с.

48. Калугин А. И. Оптические свойства и электронная структура дифторидов металлов 2-й группы: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Ижевск, 2001. – 22 с.

49. Карась К. Г. Расщепление световых лучей в оптических кристаллах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Хабаровск, 2004. – 18 с.

50. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. – М.: Физматлит, 2006. – 816 с.

51. Колесова В. А., Саченко-Сакун Л. К., Гусева И. В. Исследование гидратированного моноалюмината лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. хим. – 1967. – Т. 12. – № 11. – С. 3220–3221.

52. Константинова А. Ф., Гречушников Б. Н., Бокуть Б. В., Валяшко Е. Г. Оптические свойства кристаллов. – Минск: Наука и техника, 1995. – 302 с.

53. Костов И. Генетические типы габитусов минералов // Мин. сб. Львов. геол. об-ва. – 1962. – № 16. – С. 75-90.

54. Костов И. Кристаллография. – М.: Мир, 1965. – 512 с.

55. Коцупало Н. П., Архипенко Д. К., Голубова Г. А. О природе воды в диалюминате лития // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим.. – № 3. – Вып. 1. – 1965. – С. 55--59.

56. Коцупало Н. П., Гусева И. В., Евтеева О. Г., Лилеев И. С. Свойства гидродиалюмината лития // В сб.: Редкие щелочные элементы (Докл. на втором Всес. сов. по редк. щел. эл.). – Новосибирск: Изд-во Наука, 1967. – С. 92--99.

57. Коцупало Н. П., Евтеева О. Г., Порошина И. А., Самсонова Т. Н. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C // Журн. неорг. хим. – 1971. – Т. 16. – Вып. 2. – С. 483--489.

58. Коцупало Н. П., Пушиякова В. А., Бергер А. С. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25, 75, 100 и 150°C // Журн. неорг. хим. – 1978. Т. 23. – Вып. 9. – С. 2514–2519.

59. Коцупало Н. П., Пушнякова В. А., Порошина И. А., Бергер А. С. О метастабильных равновесиях в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 50°C // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 2. – Вып. 4. – 1978. – С. 110–116.
60. Коцупало Н. П., Рябцев А. Д., Порошина И. А., Кураков А. А., Мамылова Е. В., Мен-жерес Л. Т., Корчагин М. А. Влияние структурных факторов на сорбционные свойства хлор-содержащей разновидности гидроксида алюминия лития // Журн. прикл. хим. – 2013. – Т. 86. – Вып. 4. – С. 518–524.
61. Кундикова Н. Д. Проявление векторной природы света при его взаимодействии с веществом: автореф. дис. д-ра физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 1995. – 26 с.
62. Куприянов М. Ф., Рудская А. Г., Кофанова Н. Б. Современные методы структурного анализа веществ. – Ростов-на-Дону: Изд-во Юж. Федер. Ун-та, 2009. – 286 с.
63. Ларсен Э., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. – М.: Недра, 1965. – 464 с.
64. Либау Ф. Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988. – С. 357.
65. Мальцев К. А., Мухарамова С. С. Статистический анализ данных в экологии и при-родопользовании. – Казань: Изд-во Казан. Приволж. Фед. Ун-та, 2011. – 311 с.
66. Маслова Е. И., Пысина Н. Е., Бергер А. С., Порошина И. А. Физико-химические характеристики и химические свойства алюмината рубидия $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 14. – Вып. 6. – 1971. – С. 20–26.
67. Маслова Е. И., Пысина Н. Е., Бергер А. С., Порошина И. А., Меркулов А. Г. О химических свойствах пентаалюмината рубидия // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 12. – Вып. 5. – 1971. – С. 78–84.
68. Меланхолин Н. М. Методы исследования оптических свойств кристаллов. – М.: Наука, 1970. – 156 с.
69. Менжерес Л. Т., Бергер А. С., Порошина И. А. О химизме взаимодействия желе-зистого лепидолита с карбонатом кальция при температурах спекания // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 7. – Вып. 3. – 1972. – С. 147–153.
70. Менжерес Л. Т., Бергер А. С., Порошина И. А. О химизме взаимодействия желе-зистого лепидолита с сульфатом кальция // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 2. – Вып. 1. – 1973. – С. 135–140.
71. Менжерес Л. Т., Бергер А. С., Порошина И. А. О химизме высокотемпера-турного взаимодействия железистого лепидолита со смесью карбоната и сульфата кальция // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 9. – Вып. 4. – 1973. – С. 115–120.
72. Менжерес Л. Т., Коцупало Н. П., Бергер А. С. О фазовых равновесиях в суб-соли-дусной области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ при 1200°C // Журн. неорг. хим. – 1978. – Т. 23. – Вып. 10. – С. 2804–2809.
73. Морозкова В. Е., Томилов Н. П., Бергер А. С. Некоторые особенности кри-сталли-зации цеолита типа А из натриево-калиевых силикаалюмогелей // Изв. АН СССР. – Неорг. мат.-лы. – Т. 13. – № 12. – 1977. – С. 2262–2264.
74. Мошкина И. А., Порошина И. А., Самсонова Т. И., Ворсина И. А. Стабильные и метастабильные равновесия в системе $\text{CaCl}_2 - \text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и $p \text{ CO}_2 \sim 1 \text{ атм}$ // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 9. – Вып. 5. – 1977. – С. 122–126.

75. *Муравьев В. И., Дриц В. А.* Эффект оптической смесимости и его использование при изучении слоистых силикатов // В сб.: Глины, их минералогия и практическое значение. – М.: Наука, 1970. – С. 22–27.
76. *Немудрый А. П., Исупов В. Я., Коцупало И. Л., Болдырев В. В.* Взаимодействие кри-сталлического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. Сообщ.1. // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 11. – 1984. – С. 28–37.
77. *Немудрый А. П., Исупов В. П., Коцупало Н. П., Болдырев В. В.* Взаимодействие кри-сталлического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. Сообщ. 2. – Журн. неорг. химии. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 1146–1156.
78. *Немудрый А. П., Порошина И. А., Исупов В. П., Коцупало Н. П., Болдырев В. В.* Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. Сообщ. 3. Исследование продуктов взаимодействия гидраргиллита с водными растворами бромидов, иодида и сульфата лития // Изв. СО АН СССР. – 1987. – № 5. – Вып. 2. – С. 48–52.
79. *Никоноров Ю. И., Порошина И. А., Жужгов Э. Л.* Продукты термического разложения соединения графита с трифторидом брома // Неорг. материалы. – 1984. – Т. 20. – № 3. – С. 506–510.
80. *Пикуль О. Ю.* Особенности формирования коноскопических картин одноосных оптических кристаллов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Хабаровск: Изд-во ДальГУ, 2005. – 17 с.
81. *Платонов А. Н., Рыбалко С. И., Беличенко В. И.* О связи показателя преломления с плотностью упаковки // В сб. Теор. и генет. вопр. мин. и геол. – Киев: Изд-во АН УССР, 1963. – С. 21–35.
82. *Поваренных А. С.* О связи показателя преломления света с природой минералов // ЗВМО. – 1958. – Ч. 87. – Вып. 3. – С. 348–359.
83. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. – Киев: Наукова Думка, 1966. – 550 с.
84. *Подолько Е. А.* Кибернетическая модель упругой ионной поляризации кристалла с гранецентрированной кубической решеткой: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Благовещенск: Изд-во Амур. ун-та, 2007. – 17 с.
85. *Полинг Л.* Природа химической связи. – М.: Госхимиздат, 1947. – С. 185.
86. *Пономарева Т. М., Томилов Н. П., Бергер А. С.* О гидросиликате галлия слоистой структуры в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 200° С // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 14. – Вып. 4. – 1977. – С. 104–110.
87. *Пономарева Т. М., Томилов Н. П., Бергер А. С.* Гидротермальный синтез и свойства галлиевого аналога натролита // Геохимия. – 1974. – № 6. – С. 925–931.
88. *Пономарева Т. М., Томилов Н. П., Бергер А. С.* О природе натриевых гидрозлло-силикатных гелей // Коллоидн. журн. – 1975. – Т. 37. – № 5. – С. 1006–1009.
89. *Пономарева Т. М., Бергер А. С., Порошина И. А.* Синтез и свойства галлиевого нефелин-гидрата // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 14. – Вып. 6. – 1976. – С. 84–89.
90. *Порошина И. А.* Зависимость рефракции окисла от координационного числа катионов // Журн. структ. хим. – 1973. – Т. 14. – № 2. – С. 268–274.
91. *Порошина И. А.* Оценка показателя преломления кристаллов по кристаллографическим данным // ЗВМО. – 1976. – Ч. 1–Вып. 3. – С. 361–368.

92. Порошина И. А. Оценка элементов структуры силикатов методами кристаллооптики и рефрактометрии: автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. — М., 1979. — 15с.
93. Порошина И. А. К развитию рефрактометрического метода определения координации атомов // Журн. физ. хим. 1980. — Т. 54. — № 5. — С. 1155–1158.
94. Порошина И. А. Метод структурной кристаллооптики для выявления архитектурных мотивов в силикатах и оксидах // ЗВМО. — 1988. — Ч. 118. — Вып. 2. — С. 212–221.
95. Порошина И. А. Металлические связи в оксидных и силикатных минералах и их отражение в кристаллооптике // Минерал. журн. — 1989. — Т. 11. — № 2. — С. 12–17.
96. Порошина И. А. Структурная рефрактометрия как метод получения информации о дисперсном минеральном сырье и продуктах его переработки // В сб. Минералы и методы их исследования. — Новосибирск : Изд-во НГПУ, 1989. — С. 1 – 14.
97. Порошина И. А. О взаимосвязи морфологических и структурно-химических характеристик минералов // ЗВМО. — 1989. — Ч. 118 — Вып. 2. — С. 69–73.
98. Порошина И. А. Структурная рефрактометрия дисперсных веществ // Бюлл. Моск. об-ва испыт. прир. — Отд. геол. — Т. 66. — Вып. 2. — 1991. — С. 101 – 112.
99. Порошина И. А. Диаграмма связи показателя преломления кристаллов с поляризуемостью атомов и плотностью их упаковки // Минерал. журн. — 1992. — Т. 14. — № 4. — с. 44 – 52.
100. Порошина И. А., Бацанов С. С. Метод структурной кристаллооптики для выявления архитектурных мотивов в силикатах и оксидах // ЗВМО. — 1988. — Вып. 2. — С. 212–221.
101. Порошина И. А., Бергер А. С.. Об эффекте оптической смесимости в микроскопическом анализе // ЗВМО. — 1976. — Ч. 105. — Вып. 3. — с. 369--376.
102. Порошина И. А., Бергер А. С., Бацанов С. С. Определение координационного числа металлов I—II группы в силикатах по данным рефрактометрии // Журн. структур. хим. — 1973. — Т. 14. — № 5. — С. 844–848.
103. Порошина И. А., Коцупало Н. П. Кристаллографическая модель двойного гидроксид алюминия и лития по данным структурной кристаллооптики // Журн. структур. хим. — 1990. — Т. 31. — № 4. — С. 74–79.
104. Порошина И. А., Коцупало Н. П., Менжерес Л. Т., Исупов В. П. Кристаллохимические особенности анионных разновидностей двойного гидроксида алюминия и лития // Журн. структур. хим. — 1994. — Т. 35. — № 5. — С. 158–165.
105. Порошина И. А., Коцупало Н. П., Татаринцева М. И., Пушнякова В. А., Бергер А. С. Особенности процесса кристаллизации твердых фаз в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 25--150° С // Журн. неорг. хим. — 1978. — Т. 23. — Вып. 8. — С. 2232–2236.
106. Порошина И. А., Никоноров Ю. И. Микроскопическое исследование соединений графита с ClF_3 и BrF_3 // Изв. СО АН СССР. — Сер. хим. н. — № 2. — Вып. 1. — 1983. — С. 64–70.
107. Порошина И. А., Татаринцева М. И. Эффект оптической смесимости в продуктах твердофазных реакций минералов и неорганических соединений // ЗВМО. — 1980. — Ч. 109. — Вып. 6. — С. 728--734.
108. Потапов А. А. Деформационная поляризация. Поиск оптимальных моделей. — Новосибирск: Наука, 2004. — 507 с.

109. *Потапов А. А.* Ренессанс классического атома. – Иркутск: Наука, 2012. – 202 с.
110. *Потапов В. В., Туманов А. В., Горбач В. А.* Получение комплексной добавки на основе нанодисперсного диоксида кремния для повышения прочности бетона // Хим. технология. – 2013. – № 9. – С. 394–397.
111. Программа и тезисы VII национальной кристаллохимической конференции (Суздаль). – М.: Граница, 2013 – 176 с.
112. *Пузаченко Ю. Г.* Математические методы в экологических и географических исследованиях. – М.: Академия, 2004. – 416 с.
113. *Пушаровский Д. Ю.* Структура и свойства кристаллов. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 106 с.
114. *Пушаровский Д. Ю.* Структурная минералогия силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 160 с.
115. *Пысина Н. Е., Маслова Е. И., Меркулов А. Г., Порошина И. А.* К вопросу о химических свойствах моноалюмината рубидия // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 2. – Вып. 1. – 1971. – С. 44–50.
116. *Пысина Н. Е., Маслова Е. И., Порошина И. А., Ворсина И. А., Меркулов А. Г.* О взаимодействии в системе $\text{Rb}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3$ // В сб.: Редкие щелочные элементы: докл. на III Всес. сов. по химии редких щел. эл. – Пермь, 1969. – С. 44–49.
117. *Райченко Т. Ф., Сгреблов К. К.* О суммарном светопреломлении шамотных огнеупоров // Огнеупоры. – 1960. – № 1. – С. 33–34.
118. *Розенберг К. А.* Структурная минералогия новых цеолитоподобных силикатов: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – М.: МГУ, 2007. – 24 с.
119. *Рябцев А. Д., Коцупало Н. П., Кураков А. А., Мамылова Е. В., Менжерес Л. Т., Порошина И. А.* Промышленное получение и характеристика гранулированного сорбента для производства литиевого концентрата из природных рассолов // Хим. технология. – 2013. – Т. 14. – № 9. – С. 547–553.
120. *Селла К., Дейша Г.* Морфологические эффекты последовательного образования кристаллических зародышей при формировании кристаллов в пересыщенных растворах // В сб.: Рост кристаллов. – Т. V11. – М.: Наука, 1967. – С. 80–90.
121. *Сизых А. И., Гуланов В. А.* Оптический определитель важнейших минералов. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2005. – 281 с.
122. *Смирнов Н. Б. и Дунин-Барковский И. Б.* Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. – М.: Наука, 1965. – 511 с.
123. *Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов. – Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1949. – 330 с.
124. *Солодовников С. Ф.* Основы кристаллохимии. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2012. – 222 с.
125. *Спиридонов Б. П., Лопаткин А. А.* Математическая обработка физико-химических данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 220 с.
126. *Стариков К. З.* Плотность упаковки ионов в кристаллах (некоторые соотношения между плотностью и кристаллической структурой вещества): автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. – Алма-Ата, 1959. – 15 с.

127. Татарский В. Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов.—М.: Недра, 1965 – 306 с.
128. Татарский В. Б. Об эффекте относительной подвижности цветных полосок в иммерсионном методе // ЗВМО. – 1976. – Вып. 3. – С. 353–555.
129. Татарский В. Б. О чувствительности эффектов, используемых в массовом варианте иммерсионного метода // ЗВМО. – 1978. – Вып. 2. – С. 228–232.
130. Татарский В. Б. Иммерсионный метод. // В кн.: Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1983. – С. 260–276.
131. Ткачева В. С., Яковлев Л. К. О свойствах трехлитиевого алюмосиликата $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 14. – Вып. 6. – 1972 – С. 73–77.
132. Ткачева В. С., Яковлев Л. К. О взаимодействии эвкриптита с углекислым литием // Журн. неорг. хим. – 1973. – Т. 18. – В. 3. – С. 686–693.
133. Томилов Н. П., Бергер А. С. Синтез и некоторые свойства гидроалюмокарбоната калия // Неорг. мат-лы. – 1963. – Т. 4. – С. 964–968.
134. Томилов Н. П., Бергер А. С. О фазовом составе продуктов второй стадии карбонизации алюминатных растворов // Цветные металлы. – 1968. – № 7. – С. 67–71.
135. Томилов Н. П., Бергер А. С. О фазе гидросиликата галлия в низко-щелочной области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 200°C // Журн. неорг. хим. – 1977. – Т. 22. – вып. 5. – С. 1382–1387.
136. Томилов Н. П., Бергер А. С., Ворсина И. А. Синтетический даусонит и его физико-химические характеристики // ЗВМО. – Сер. 2. – Ч. 100. – Вып. 3. – 1971. – С. 297–302.
137. Томилов Н. П., Бергер А. С., Ворсина И. А., Порошина И. А., Меркулов А. Г. Синтез и некоторые свойства гидрогаллокарбонатов натрия и калия // Изв. СО АН СССР. – 1970. – № 4. – Вып. 2. – С. 87–95.
138. Томилов Н. П., Бергер А. С., Гранкина В. И., Порошина И. А. Ионнообменные свойства гидроалюмокарбоната натрия // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 2. – Вып. 1. – 1973. – С. 88–92.
139. Томилов Н. П., Бергер А. С., Елчина В. И., О гидролитическом разложении гидро-алюмокарбонатов натрия и калия // Цветные металлы. – 1973. – № 7. – С. 29–32.
140. Томилов Н. П., Бергер А. С., Самсонова Т. Н. О фазах переменного состава в высоко-щелочной области изогидратного разреза системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 200°C // Журн. неорг. хим. – 1976. – Т. 21. – Вып. 7. – С. 1937–1942.
141. Томилов Н. П., Меркулов А. Г., Бергер А. С. Синтез и некоторые свойства гидро-алюмокарбоната рубидия // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – Т. 17. – Вып. 6. – 1969. – С. 55–60.
142. Томилов Н. П., Меркулов А. Г., Бергер А. С. Синтез и некоторые свойства гидроалюмокарбоната цезия // Журн. неорг. хим. – 1969. – Т. 14. – Вып. 11. – С. 3000–3004.
143. Томилов Н. П., Пономарева Т. М., Самсонова Т. И., Бергер А. С., Порошина И. А. Синтез и некоторые свойства гидрогаллосиликата натрия типа анальцима // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 7. – Вып. 3. – 1973. – С. 111–114.

144. Томилов Н. П., Самсонова Т. И., Бергер А. С., Колышев А. Н. Фаза гидрогалло-силиката лития в изогидратном разрезе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 200°C // Журн. неорг. хим. – 1975. – Т. 20. – Вып. 10. – С. 2800–2806.
145. Томилов Н. П., Самсонова Т. И., Порошина И. А., Бергер А. С. Твердые фазы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 200°C // Журн. неорг. хим. – 1978. – Т. 23. – Вып. 12. – С. 3333–3339.
146. Томилов Н. П., Бергер А. С., Порошина И. А. Синтез и некоторые свойства гидро-галлокарбонатов рубидия и цезия // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 14. – Вып. 6. – 1970. – С. 32–40.
147. Томилов Н. П., Бергер А. С., Федоров А. П., Данилкин В. Н. Кристаллические фазы системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3$ // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 14. – Вып. 5. – 1979. – С. 105–112.
148. Торопов И. Л. Химия силикатов и окислов: избранные труды. – Л.: Наука, 1974. – С. 440.
149. Урусов В. С., Еремин Н. Н. Кристаллохимия. – Ч. 1. – М.: МГУ, 2004. – 105 с.; Ч. 2, 2004. – 125 с.; 2010. – 254 с.
150. Урусов В. С., Пуцаровский Д. Ю. Структурные типы минералов: учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – С. 137.
151. Федоров Е. С. К вопросу об определении плотности расположения атомов в гранях кристаллов // Изв. АН России. – 1916. – Т. 10. – Ч. 2. – № 17. – С. 1675–1677.
152. Федоров Ф. И. Оптика анизотропных сред. – М.: «Едиториал», 2004. – 379 с.
153. Флейшер М., Уилкоккс Р., Матцко Дж. Микроскопическое определение прозрачных минералов / Под ред. В. А. Франц-Каменецкого. – Л.: Недра, 1987. – 647 с.
154. Франк-Каменецкий В. А. Природа структурных примесей в минералах. – Л.: Изд-во ЛГУ. – 1964. – 240 с.
155. Френкель О. Ж., Стокс Дж. Г., Страт Дж. У. и др. Взаимодействие поляризованного света с веществом. – Новосибирск : Наука, 1993. – 227 с.
156. Хисина Н. Р. Кристаллохимия фазовых превращений минералов / Под ред. В. С. Урусова. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 96 с.
157. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. – М.: Изд-во ИЛ, 1961. – 210 с.
158. Четвериков С. Д. К вопросу о связи оптических свойств силикатов с их структурой и составом // Вестник МГУ. – Сер. геол. и геогр. – № 6. – 1947. – С. 47–52.
159. Шафрановский И. И. Демонстрация закона Бравэ на кристаллах циркона // ЗВМО. – 1945. – Т. 74. – Вып. 3. – С. 169–178.
160. Шершнева Т. А., Яковлев Л. К., Порошина И. А. Исследование взаимодействий в системах: окись щелочного металла – глинозем – кремнезем при температуре спекания. Сообщение 1. Взаимодействие между кианитом и углекислым рубидием // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 2. – Вып. 1. – 1970. – С. 20–29.
161. Шибольд Э. Структура силикатов // В сб.: Основные идеи геохимии. – Вып. 3. – Л.: Недра, 1937. – С. 132–306.
162. Шнайдер Х. Г. Значение процессов, связанных с обменом местами между атомами нарастающего вещества и партнера или компонентом реакции, для процессов эпитаксии и эндотаксии // В сб.: Рост кристаллов. – Т. 8. – М.: Наука, 1968. – С. 255–257.

163. Юхневич Г. В. Применение инфракрасной спектроскопии для изучения воды в минералах // В сб.: Связанная вода в дисперсных системах. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – С.11–24.
164. Яковлев Л. К. Исследование взаимодействий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ при нагревании. Сообщение I. Взаимодействие между дисиликатом калия и окисью алюминия // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 7. – Вып. 2. – 1964. – С. 74–81.
165. Яковлев Л. К., Ткачева З. С. О взаимодействии кианита с углекислым литием // Изв. СО АН СССР. – Сер. хим. – № 9. – Вып. 5. – 1973. – С. 56–61.
166. Яхонтова Л. К., Порошина И. А., Плюснина И. И. Структурная модель лазарен-коита по данным рефрактометрического анализа // В сб.: Проблемы кристаллохимии и генезиса минералов. – Л.: Наука, 1983. – С. 145–148.
167. Barrer R. M., Cole J. F., Stiches H. Chemistry of Soil Minerals. // J. Chem. Soc. – Ser. A. – N 10. – 1968. – P. 2475–2485.
168. Batsanov S. S. Experimental Foundations of structural chemistry. – М.: Moscow University Press, 2008. – 552 p.
169. Benmore C. J., Soignard E., Amin S. A. et al. Structural and topological changes in silica glass at pressure // Phys. Rev. – Ser. B. – V. 81. – 2010. – P. 054105.
170. Bloss F. D., Gunter M., Su S.-C., Wolfe H. E. Gladstone-Dale constants: a new approach // Can. Mineral. – 1983. – V. 21. – P. 93–99.
171. Bousquet R. R., Namiki K.-i. C., Steimle T. S. A comparison of the permanent electric moment of ZrS and TiS. // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 113. – N 4. – P. 1566–1574.
172. Bragg W. L. The Refractive Indices of Calcite and Aragonite // Proc. Roy. Soc. London. – Ser. A. – V. 105. – 1924. – P. 370–386.
173. Bolton H. C., McIntyre P. N. The electric fields in crystals // J. Phys. – Ser. C 2. – V. 1. – N 4. – 1968. – P. 889–891.
174. Buerger M. Crystallographic Aspects of phase transformations // Phase transformations in Solids (Symposium held at Cornell University, 1948). – U.S.A. – N.-Y.: J. Wiley a. Sons Inc. – 1951. – P. 183–211.
175. Dewaele A., Eggert J. H., Loubeyre P., Toullec R. Le. Measurement of refractive index and equation of state in dense He, H₂, H₂O, and Ne under high pressure in a diamond anvil cell // Phys. Rev. – Ser. B. – V. 67. – 2003. – P. 094112.
176. Donney J. D. H., Harker G. A new law of crystal morphology extending the law Bravais. // Am. Miner. – 1937. – V. 22. – N 5. – P. 446–467.
177. Duffy J. A. Ultrasonic transparency of glass: a chemical approach in terms of bond theory, polarizability and electronegativity // Phys. Chem. Glasses. – 2001. – V. 42. – P. 151–157.
178. Duffy J.A. Ionic-Covalent Character of Metal and Nonmetal Oxides // J. Phys. Chem. – Ser. A. – V. 110. – 2006. – P. 13245.
179. Duffy J.A. Relationship between Cationic Charge, Coordination Number, and Polarizability in Oxidic Materials // Phys. Chem.— B. – V. 108. – 2004. – P. 14137.
180. Ehlers E. G. Use of cleavage as an aid in the optical determination of minerals // J. Geol. Educ. – 1980. – V. 28. – P. 176–185.
181. Gan C., Zhang Y., Liu S. W. Linear and nonlinear optical refractions of CR 39 composite with CdSe nanocrystals // Opt. Mater. – 2008. – V. 30. – P. 1440–1445.

182. *Hartman P., Perdok W. G.* On the Relations between Structure and Morphology of Crystals // *Acta. Cryst.* – 1955. – V. 8. – P. 49–52.
183. *Heaven M. C., Goncharov V., Steimle T. S. et al.* The permanent electric dipole moments and magnetic g-factors of uranium monoxide // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 204314.
184. *Hohm U.* Dispersion of polarizability anisotropy of H₂, O₂, N₂O, CO₂, NH₃, C₂H₆ and cyclo-C₃H₆ and evaluation of isotropic and anisotropic dispersion-interaction energy coefficients // *Chem. Phys.* – 1994. – V. 179. – N 3. – P. 533–541.
185. *Hoppe R.* Die Koordinationszahl – ein «anorganisches Chamäleon». // *Angew. Chemie.* – 1970. – V. 82. – Jahrg. N 1. – S. 7–16.
186. *Goncharov A. F., Goldman N., Fried L. E. et al.* Dynamic Ionization of Water under Extreme Conditions // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 94. – P. 125508.
187. *Jones S. C., Robinson M. C., Gupta Y. M.* Ordinary refractive index of sapphire in uni-axial tension and compression along the C- axis // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93. – N 2. – P. 1023–1031.
188. *Johannsen P. G., Reiss G., Bohle U., et al.* Refractive index of the alkali halides. 1. Constant joint density of states model. // *Phys. Rev. – Ser. B.* – V. 55. – 1997. – P. 6865.
189. *Kleber V.* Kristallwachstum, Morphologie und Struktur // *Acta Cryst.* – 1954. – V. 7. – P. 10. – PP. 616–619.
190. *Kohn J. A., Katz G., Broder J. D.* Characterization of β -Ga₂O₃ and its alumina isomorph θ -Al₂O₃ // *Amer. Miner.* – 1957. – V. 42. – N 5. – P. 398–407.
191. *Kohn J. A., Kerr G. T.* Synthetic Zeolites. – N.-Y.: Sci. Amer., 1989. – P. 82–87.
192. *Kumar Suresh, Kumar Santosh, Sharma P. et al.* CdS nanofilms: Effect of film Thickness on morphology and optical band gap. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – P. 123512.
193. *Langlet G.* The crystal structure CsAlO₂. – *C. r. Acad. Sci.* – 1964. – T. 258. – N 21. – P. 3769–3770.
194. *Li S.-D., Zhai H.-J., Wang L.-S.* B₂(BO)₂₂ – Diboronyl Diborene: A Linear Molecule with a Triple Boron-Boron Bond. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – N 8. – P. 2573–2579.
195. *Liebau F.* Die Kristallstruktur von Li₂Si₂O₅ // *Acta Cryst.* 1961. – V. 14. – N 4. – P. 389–394.
196. *Mandarino J. A.* The Gladstone-Dale relationship. Part IV. The compatibility concept and its applications // *Can. Miner.* – 1981. – V. 19. – P. 441–450.
197. *Maresio M.* The Crystals Structure of LiGaO₂ // *Acta Cryst.* – 1965. – V. 18. – P. 3 – PP. 4813–484.
198. *Mei Q., Sinogeikin S., Shen G. et al.* High-pressure x-ray diffraction measurements on vitreous GeO₂ under hydrostatic conditions // *Phys. Rev.* – 2010. – V. 81. – P. 174113.
199. *Minemoto Sh., Tanji H., Sakai H.* Polarizability anisotropies of rare gas van der Waals dimers studied by laser-induced molecular alignment // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – N 15. – P. 7737.
200. *Niggli P.* Beziehungen zwischen Struktur und äußerer Morphologie am Quarz. // *Z. Krist.* 1926. – Bd. 63. – p. 295–311.

201. *Prajapati C. S., Kushwaha A., Sahay P. P.* Optoelectronic and formaldehyde sensing properties of tin-doped ZnO thin films // *Appl. Phys. – Ser. A* . – V. 113. – 2013. – P. 651–662.
202. *Reddy R. R., Ahammed Y. N., Gopal K. R., Ragharam D.V.* Optical electronegativity and refractive index of materials // *Opt. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 95–100.
203. *Reddy R. R., Ahammed Y. N., Gopal K. R., Ragharam D.V. et al.* Physico-chemical parameters of alkali halides using optical electronegativity // *Infrared Phys. Technol.* -- 2001. – V. 42. – P. 49–54.
204. *Reddy R. R., Ahammed Y. N., Gopal K. R. et al.* Electronic polarizability and optical basicity properties of oxide glasses through average electronegativity // *J. Non-Cryst. Solids.* –2001. – V. 286 . – P. 169–180.
205. *Reddy R. R., Ahammed Y. N., Gopal K. R. et al.* On the equivalence between Clausius–Mossotti and optical electronegativity relations. // *Opt. Mater.* – 2003. – V. 22. – P. 7 – 11.
206. *Reddy R. R., Ahammed Y. N., Gopal K. R. et al.* Correlation between optical electronegativity, molar refraction, ionicity and density of binary oxides, silicates and minerals // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176 . – P. 401–407.
207. *Ritchie G. L. D., Blanch E. W.* Temperature Dependence of the Electrooptical Kerr effect: Anisotropic Electric Dipole Polarizability of NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, and $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ // *J. Phys. Chem.—Ser. A*. – V. 107. –2003. – P. 2093–2099.
208. *Rocquefelte X., Goubin F., Montardi Y., et al.* Analysis of the Refractive indices of TiO_2 , TiOF_2 , and TiF_4 : Concept of Optical Channel as a Guide To Understand and Design Optical Materials // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44. – P. 3589 –3593.
209. *Sato T., Funamori N.* High-pressure structural transformation of SiO_2 glass up to 100 GPa // *Phys. Rev.* – 2010. – V. 82. – P. 184102.
210. *Saylor C.P.* Accurate microscopical determination of optical properties on one small crystal // In book Barer R., Coslett V. E. eds. *Advances in optical and electron microscopy*. Vol. 1. – New-York: Academic Press, 1966. – P. 42–76.
211. *Selim. M. S., Gouda M.E., El-Shaarawy M.G., et al.* Effect of thickness on optical properties of thermally evaporated SnS films // *Thin Sol. Films.* – 2013. – V. 527. – P. 164.
212. *Setchell R.* Refractive index of sapphire at 532 nm under shock compression and release. // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91. – P. 2833–2833.
213. *Shannon R. D.* Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73. – N 1. – P. 348–366.
214. *Shannon R. D., Fischer R. X.* Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides // *Phys. Rev. – Ser. B.* – V. 73. –2006. – P. 235111
215. *Shappell M. D.* Cleavage of ionic minerals // *Amer. Miner.* –1936. – V. 21. –N 2. – P. 75–102.
216. *Sherman D.M.* The Electronic Structures of Fe^{3+} Coordination Sites in Iron Oxides: Applications to Spectra, Bonding, and Magnetism // *Phys. Chem. Miner.* – 1985. – N 12. – P. 151–175.
217. *Shimada Y., Okuno M., Syono Y., et al.* An X-ray Diffraction study of shock-wave-densified SiO_2 glasses // *Phys. Chem. Miner.* – 2002. – V. 29. – P. 233–239.

218. Shimizu H., Kitagawa T., Sasaki S. Acoustic velocities, refractive index, and elastic constants of liquid and solid CO₂ at high pressure up to 6 GPa // Phys. Rev. – Ser. B. – V. 47. – 1993. – P. 11567.
219. Steimle T. S., Virgo W. L., Ma T. The permanent electric dipole moment and hyperfine interaction in ruthenium monofluoride (RuF) // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – P. 024309.
220. Su X., Wang R., Luther-Davies B., Wang Li. The dependence of photo sensitivity on composition for thin films of GexAsySe1-x-y chalcogenide glasses // Appl. Phys. – Ser. A. – V. 113. – 2013. – P. 575–581.
221. Tomas J. M., Walker N. R., Cooke S. A., Gerry M. C. L. Microwave Spectra and Structures of KrAuF, KrAgF and KrAgBr; 83Kr Nuclear Quadrupole Coupling and the Nature of Noble Gas – Noble Metal Halide Bonding. // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 1235–1246.
222. Tribon H., Charrier J., Tertian R. Decomposition Thermique des hydrates d'alumine // Bull. Soc. Chie. France. – 1951. – V. 8. – P. 384–392.
223. Tzeli D., Mavridis A. On the dipole moment of the ground state X 3 of iron carbide, FeC // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – № 11. – P. 4984.
224. Valiskó M., Boda D. Correction to the Clausius–Mossotti equation: The dielectric constant of nonpolar fluids from Monte Carlo simulations // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 131. – N 16. – P. 164120.
225. Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. Die Kristallstruktur von Li₄SiO₄. // Chem. – V. 99. – B. 4. – 1968. – PP. 1360–1371.
226. Wang X., Yumin Du., Sha Ding, et al. Preparation and Third-Order Optical Nonlinearity of Self-Assembled Chitosan / CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots Multilayer Films // J. Phys. Chem. – Ser. B. – V. 110. – 2006. – P. 1566–1575.
227. Wemple S. H., DiDomenico M. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic materials. // Phys. Rev. – 1971. – V. 3. – N 4. – P. 1338–1341.
228. Yamaguchi G., Suzuki K. On the Structures of Alkali Polyaluminates // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1968. – V. 41. – N 1. – P. 93–99.
229. Xu Z.-J., Zhang F., Zhang R. J. et al. Thickness dependent optical properties of titanium oxide thin films // Appl. Phys. – Ser. A. – V. 113. – 2013. – P. 557–562
230. Потапов А. А. Виральная теория деформационной поляризации [Электронный ресурс]. – URI: <http://www.femto.com.ua> (дата обращения 05.12.2013).

ПРИЛОЖЕНИЕ I.

Таблица 1.1

Степени ионности, ковалентности, металличности и поляризуемости атомных остовов и связей

Соединение	Атом	$i, \%$	$c, \%$	$m, \%$	α_i	$\alpha_{j\parallel}$	$\alpha_{j\perp}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Рутил $Ti^6O^3_2$	Ti	53	12	35	5,32	1,77	0,71
	O	53	12	35	1,58	-	-
$Sn^6O^3_2$	Sn	46	8	46	6,18	1,09	0,44
	O	46	8	46	1,37	-	-
$Ge^6O^3_2$	Ge	23	0	77	4,67	0,57	0,22
	O	23	0	77	0,69	-	-
Стишовит $Si^6O^3_2$	Si	47	33	20	0,93	0,67	0,27
	O	47	33	20	1,40	-	-
$Mg^6F^3_2$	Mg	80	13	7	0,48	0,47	0,19
	F	80	13	7	1,99	-	-
β -Кварц $Si^4O^2_2$	Si	34	63	3	3,08	0,71	0,29
	O	34	63	3	1,37	-	-
$Ge^4O^2_2$	Ge	31	63	3	5,40	1,19	0,47
	O	31	63	3	0,93	-	-
α -кристобалит $Si^4O^2_2$	Si	34	63	3	3,08	0,85	0,34
	O	34	63	3	1,02	-	-
β -тридимит $Si^4O^2_2$	Si	34	63	3	3,08	0,90	0,35
	O	34	63	3	1,02	-	-
Be^4O^4	Be	63	18	19	0,14	0,71	0,29
	O	63	18	19	1,68	-	-
α - Si^4C^4	Si	12	23	65	5,85	1,31	0,52
	C	12	23	65	0,42	-	-
Гидроксит H_2O^4	H	63	37	0	0,16	1,03	0,41
	O	63	37	0	1,05	-	-
$Hg^4I^2_2$	Hg	44	20	36	12,61	8,20	3,28
	I	44	20	36	9,50	-	-
$Ca^6I^3_2$	Ca	66	19	15	3,47	0,96	0,38
	I	66	19	15	9,40	-	-
$Mg^6Cl^3_2$	Mg	68	19	13	0,61	1,31	0,52
	Cl	68	19	13	6,21	-	-
Корунд $Al^6O^4_3$	Al	60	16	24	0,71	0,72	0,29
	O	60	16	24	1,79	-	-
$Ga^6O^4_3$	Ga	56	19	25	4,53	1,38	0,55
		56	19	25	1,67	-	-

Продолжение таблицы. 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Портландит $\text{Ca}^6\text{H}^4_2\text{O}^4_2$	Ca	78	14	8	2605	1,02	0,41
	H	27	73	0	0,16	0,70	0,28
	O	56	40	4	1,47	-	-
Брусит $\text{Mg}^6\text{H}^4_2\text{O}^4_2$	Mg	75	15	10	1,19	0,66	0,26
	H	63	37	0	0,16	0,66	0,26
	O	55	40	5	1,47	-	-
Бёмит HAl^6O^4_2	H	63	37	0	1,16	0,85	0,34
	Al	60	18	22	1,29	0,87	0,35
	O	55	29	16	1,46	-	-
Лепидокрокит $\text{H}^2\text{Fe}^6\text{O}^4_2$	H	63	37	0	0,16	0,55	0,22
	Fe	56	21	23	2,48	1,83	0,73
	O	50	39	11	1,42	-	-
Диаспор $\text{H}^2\text{Al}^6\text{O}^4_2$	H	63	37	0	0,16	0,82	0,32
	Al	60	24	16	1,30	0,87	0,35
	O	55	29	16	1,46	-	-
Гётит $\text{H}^2\text{Fe}^6\text{O}^4_2$	H	63	37	0	0,16	0,58	0,23
	Fe	56	20	24	2,48	1,87	0,75
	O	50	39	11	1,42	-	-
Шеелит $\text{Ca}^8\text{W}^4\text{O}^3_4$	Ca	82	13	5	1,69	3,11	1,24
	W	11	0	89	3,89	4,31	1,72
	O	29	4	67	1,18	-	-
$\text{Pb}^8\text{W}^4\text{O}^3_4$	Pb	67	22	11	2,95	2,64	1,06
	W	11	0	89	3,89	4,38	1,76
	O	25	5	70	1,13	-	-
Кальцит $\text{Ca}^6\text{C}^3\text{O}^3_3$	Ca	78	14	8	1,73	1,43	1,57
	C	15	85	0	0,25	1,88	0,75
	O	36	61	3	1,27	-	-
Магнезит $\text{Mg}^6\text{C}^3\text{O}^3_3$	Mg	75	16	9	0,99	1,15	0,48
	C	15	85	0	0,25	1,95	0,78
	O	34	63	3	1,26	-	-
$\text{Zn}^6\text{C}^3\text{O}^3_3$	Zn	68	19	13	1,58	1,37	0,55
	C	15	85	0	0,25	1,80	0,72
	O	35	61	4	2,26	-	-
$\text{Fe}^6\text{C}^3\text{O}^3_3$	Fe	66	20	14	1,89	1,66	0,66
	C	15	85	0	0,25	1,31	0,52
	O	30	65	5	1,20	-	-
$\text{Mn}^6\text{C}^3\text{O}^3_3$	Mn	68	20	12	1,87	1,65	0,66
	CO	15	85	0	0,25	1,38	0,55
		32	64	4	1,22	-	-

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Арагонит $\text{Ca}^8\text{C}^3\text{O}^4_3$	Ca	82	13	5	1,68	0,83	0,35
	C	15	85	0	0,25	1,61	0,65
	O	39	43	18	1,31	-	-
Фатерит $\text{Ca}^9\text{C}^3\text{O}^4_3$	Ca	80	14	6	1,68	0,98	0,59
	C	15	85	0	0,25	1,72	0,69
	O	37	61	2	1,28	-	-
$\text{Sr}^9\text{C}^3\text{O}^4_3$	Sr	80	14	6	2,29	0,76	0,30
	C	15	85	0	0,25	1,49	0,60
	O	37	61	2	1,28	-	-
$\text{Ba}^9\text{C}^3\text{O}^4_3$	Ba	82	13	5	2,48	1,12	0,45
	C	15	85	0	0,25	1,78	0,71
	O	37	61	2	1,28	-	-
$\text{Pb}^9\text{C}^3\text{O}^4_3$	Pb	32	8	60	3,65	0,45	1,18
	C	15	85	0	0,25	0,10	0,04
	O	21	59	20	1,06	-	-
$\text{Ca}^8\text{S}^4\text{O}^8_4$	Ca	82	13	5	1,68	0,97	0,39
	S	13	87	0	0,50	1,28	1,11
	O	30	69	1	1,20	-	-
$\text{Ba}^{12}\text{S}^4\text{O}^4_4$	Ba	62	13	5	2,49	0,75	0,30
	S	13	87	0	0,50	2,53	1,01
	O	30	69	1	1,20	-	-
$\text{Sr}^{12}\text{S}^4\text{O}^4_4$	Sr	81	14	5	2,24	0,63	0,25
	S	13	87	01	0,50	2,45	0,98
	O	30	69		1,20	-	-
$\text{Pb}^{12}\text{S}^4\text{O}^4_4$	Pb	70	19	11	2,93	0,78	0,31
	S	13	87	0	0,50	2,53	1,01
	O	27	70	3	1,16	-	-
$\text{K}^{12}\text{B}^4\text{F}^4_4$	K	90	8	2	1,93	0,36	0,14
	B	52	48	0	0,32	0,61	0,24
	F	62	37	1	1,43	-	-
$\text{Mg}^6_2\text{Si}^4\text{O}^4_4$	Mg	75	16	9	1,00	0,91	0,36
	Si	34	66	0	0,68	1,90	0,76
	O	55	40	5	1,46	-	-
$\text{Fe}^6_2\text{Si}^4\text{O}^4_4$	Fe	66	20	14	1,89	1,31	0,52
	Si	34	66	0	0,68	1,18	0,47
	O	50	43	7	1,42	-	-
$\text{Mn}^6_2\text{Si}^4\text{O}^4_4$	M	68	20	12	1,87	1,51	0,60
	S	34	66	0	0,68	1,45	0,58
	O	51	43	6	1,43	-	-

Окончание таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Топаз $\text{Al}^6_2\text{Si}^4\text{O}^3_4\text{F}^2_2$	Al	63	15	22	1,31	1,76	0,70
	Si	34	66	0	0,81	2,11	0,84
	O	47	41	12	0,49	-	-
	F	68	8	24	0,39	-	-
Силлиманит $\text{Al}^6\text{Al}^4\text{Si}^4\text{O}_5$	Al	60	17	23	1,30	0,95	0,38
	Al	52	11	37	1,67	1,43	0,57
	Si	34	66	0	0,81	1,78	0,71
	O	48	37	15	1,40	-	-
Андалузит $\text{Al}^6\text{Al}^5\text{Si}^4\text{O}_5$	Al	61	16	23	1,29	1,04	0,41
	Al	57	14	29	1,47	1,23	0,49
	Si	34	66	0	0,81	1,88	0,75
	O	49	39	12	1,41	-	-
Геленит $\text{Ca}^8_2\text{Al}^4_2\text{Si}^4\text{O}^4_7$	Ca	82	13	5	2,00	0,93	0,37
	Al	52	13	35	1,65	1,53	0,61
	Si	34	66	0	0,81	1,88	0,75
	O	51	36	13	1,43	-	-
Окорманит $\text{Ca}^8_2\text{Mg}^4\text{Si}^4_2\text{O}^4_7$	Ca	82	13	5	2,00	1,02	0,41
	Mg	72	15	13	1,25	1,16	0,46
	Si	34	66	0	0,81	1,97	0,79
	O	55	41	4	1,48	-	-
Трифиллин $\text{Li}^6\text{Fe}^6\text{P}^4\text{O}^4_4$	Li	82	13	5	0,77	1,49	0,60
	Fe	66	20	14	2,23	1,43	0,63
	P	12	88	0	1,35	2,34	0,84
	O	34	62	4	0,68	-	-
Литиофилит $\text{Li}^6\text{Mn}^6\text{P}^4\text{O}^4_4$	Li	82	13	5	1,11	1,47	0,59
	Mn	68	20	12	1,95	1,35	0,53
	P	12	88	0	1,35	2,10	0,84
	O	35	61	4	0,68	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

РАСЧЕТ СРЕДНИХ УГЛОВ В ПОЛИЭДРАХ С ОСЯМИ А, В, С

Таблица 2.1

Углы направления связей с осями А, В, и С и их средние значения $\theta_{\text{с}}$ в тетраэдрах, треугольниках разной ориентации и гантелях водородных связей

Полиэдр в структурном типе	№ связи	Сим-вол связи	Углы связей θ_t с осями А, В, С и D			Полиэдр в структурном типе	№ связи	Сим-вол связи	Углы связей θ_t с осями А, В, С		
			А, В	D	С				А	В	С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Окончание таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₄ β-тридимит	1	[0001]	90	90	0	SiO ₄ Силлиманит	1	[hk0]	49	41	90
	2	[hkil]	36	20	70		2	[hk0]	25	65	90
	3	[hkil]	36	62	70		3	[h0l]	58	90	32
	4	[0kil]	90	62	70		4	[h0l]	58	90	32
Средний угол по осям θ_{ts}			63	59	52	Средний угол по осям θ_{ts}			47	71	61
SiO ₄ β-кварц	1	[hkil]	39	36	55	SiO ₄ Андалузит	1	[hk0]	43	47	90
	2	[hkil]	39	36	55		2	[hk0]	26	64	90
	3	[hkil]	81	84	55		3	[hkl]	83	56	55
	4	[hkil]	81	84	55		4	[hkl]	83	56	55
Средний угол по осям θ_{ts}			60	60	55	Средний угол по осям θ_{ts}			59	56	72
SiO ₄ α- кристобалит	1	[hkl]	60	69	30	SiO ₄ Топаз	1	[0k0]	90	0	90
	2	[hkl]	18	46	72		2	[hk0]	24	66	90
	3	[0kl]	90	69	30		3	[hkl]	57	73	38
	4	[0kl]	90	46	70		4	[hkl]	57	73	38
Средний угол по осям θ_{ts}			65	57	51	Средний угол по осям θ_{ts}			57	53	64
Мелилит MgO ₄	1	[hkl]	39	73	57	Оливин SiO ₄	1	[h00]	0	90	90
	2	[hkl]	39	73	57		2	[hk0]	70	20	90
	3	[hkl]	70	37	57		3	[hkl]	70	62	35
	4	[hkl]	70	37	57		4	[hkl]	70	62	35
Средний угол по осям θ_{ts}			54	55	57	Средний угол по осям θ_{ts}			53	59	62
Мелилит SiO ₄	1	[hkl]	75	36	63	Ангидрит SO ₄	1	[hk0]	57	33	90
	2	[hkl]	33	36	63		2	[hk0]	57	33	90
	3	[h0l]	51	90	63		3	[h0l]	54	90	3
	4	[00l]	90	90	0		4	[h0l]	54	90	36
Средний угол по осям θ_{ts}			62	63	47	Средний угол по осям θ_{ts}			55	61	63
Шеелит WO ₄	1	[hkl]	64	79	60	Барит SO ₄	1	[h0l]	50	90	40
	2	[hkl]	64	79	60		2	[h0l]	15	90	75
	3	[hkl]	41	33	60		3	[hkl]	80	35	56
	4	[hkl]	41	33	60		4	[hkl]	80	35	56
Средний угол по осям θ_{ts}			53	56	60	Средний угол по осям θ_{ts}			56	62	57
Арагонит	1	[0k0]	90	0	90	Фатерит	1	[hol]	47	90	43
CO ₃	2	[hk0]	30	60	90	CO ₃	2	[h0l]	47	90	43
	3	[hko]	30	60	90		3	[h00]	0	90	90
Средний угол по осям θ_{ts}			50	40	90	Средний угол по осям θ_{ts}			31	90	59
Бемит	1	[0kl]	90	45	45	Диаспор	1	[hk0]	15	75	90
O...H-O	2	[0kl]	90	45	45	O...H-O	2	[hk0]	40	50	90
Средний угол по осям θ_{ts}			90	45	45	Средний угол по осям θ_{ts}			28	63	90

Таблица 2.2.

**Углы направления связей с осями А, В, и С и их средние значения θ_{ts} в октаэдрах
разной ориентации**

Полиэдр в структурном типе	№ связи	Символ связи	Углы связей θ_i с осями А, В, С и D			Полиэдр в структурном типе	№ связи	Символ связи	Углы связей θ_i с осями		
			A(B)	B(D)	C				A	B	C
Корунд AlO_6	1	[hkil]	13	32	77	Оливин MgO_6	1	[hkl]	60	65	42
	2	[hkil]	50	85	40		2	[hk0]	30	60	90
	3	[hkil]	62	37	75		3	[hkl]	52	65	42
	4	[hkil]	62	56	40		4	[hkl]	60	64	42
	5	[hkil]	63	87	77		5	[hkl]	60	64	42
	6	[hkil]	59	58	40		6	[hk0]	60	30	90
Средний угол по осям θ_{ts}			51	59	50	Средний угол по осям θ_{ts}			54	58	58
$MgCl_2$ CaJ ₂ $MgCl_6$ CaJ ₆	1	[hkil]	45	35	5	Бемит AlO_6	1	[hk0]	40	50	90
	2	[hkil]	45	35	55		2	[hk0]	40	50	90
	3	[hkil]	45	66	55		3	[hk0]	40	50	90
	4	[hkil]	45	66	55		4	[hk0]	40	50	90
	5	[0kil]	90	66	55		5	[0kl]	90	15	75
	6	[0kil]	90	66	55		6	[0kl]	90	15	75
Средний угол по осям θ_{ts}			60	56	55	Средний угол по осям θ_{ts}			57	38	85
Рутил TiO_6	1	[hk0]	45	0	90	Диаспор AlO_6	1	[hk0]	54	36	90
	2	[hk0]	45	0	90		2	[hk0]	65	25	90
	3	[h0l]	64	90	38		3	[hkl]	56	64	45
	4	[h0l]	64	90	38		4	[hkl]	56	64	45
	5	[h0l]	64	90	38		5	[hkl]	48	72	42
	6	[h0l]	64	90	38		6	[hkl]	48	72	42
Средний угол по осям θ_{ts}			58	67	55	Средний угол по осям θ_{ts}			55	56	59
Андалузит AlO_6	1	[hk0]	32	58	90	Силлиманит AlO_6	1	[hk0]	60	30	90
	2	[hk0]	32	58	90		2	[hk0]	60	30	90
	3	[hkl]	79	53	40		3	[hkl]	50	72	45
	4	[hkl]	79	53	40		4	[hkl]	50	72	45
	5	[hkl]	79	53	40		5	[hkl]	50	72	45
	6	[hkl]	79	53	40		6	[hkl]	50	72	45
Средний угол по осям θ_{ts}			63	55	57	Средний угол по осям θ_{ts}			53	58	60
Топаз AlO_4F_2	1	[hkl]	34	56	83	Андалузит	1	[hk0]	10	80	90
	2	[hkl]	43	47	80	AlO_5	2	[hk0]	85	5	90
	3	[hkl]	60	55	58		3	[hk0]	75	15	90
	4	[hkl]	60	55	58		4	[h0l]	55	90	35
	5	[hkl]	60	55	45		5	[h0l]	55	90	35
	6	[hkl]	65	58	49	Средний угол по осям θ_{ts}			56	56	68
Средний угол по осям θ_{ts}			53	54	62						

Таблица 2.3.

Углы направления связей с осями А, В, и С и их средние значения θ_{ts} в восьми-, девяти-, двенадцативершинниках

Полиэдр в структурном типе	№ связи	Символ связи	Углы связей θ_t с осями А, В, С и D			Полиэдр в структурном типе	№ связи	Символ связи	Углы связей θ_t с осями А, В, С		
			А,В	D	С				А	В	С
Фатерит	1	[hkl]	38	63	67	Арагонит	1	[0kl]	90	56	34
CaO ₈	2	[hkl]	38	62	67	CaO ₉	2	[hkl]	63	66	78
	3	[hkl]	38	62	67		3	[hkl]	63	66	78
	4	[hkl]	38	62	67		4	[hkl]	60	63	77
	5	[0kl]	90	23	67		5	[hkl]	60	63	77
	6	[0kl]	90	23	67		6	[hkl]	55	76	58
	7	[hkl]	88	60	30		7	[hkl]	55	76	58
	8	[hkl]	88	60	30		8	[h0l]	21	90	69
Средний угол по осям θ_{ts}			63	52	58		9	[h0l]	21	90	69
Шеелит	1	[hkl]	48	77	38	Средний угол по осям θ_{ts}			54	72	66
CaO ₈	2	[hkl]	48	77	38	Барит	1	[hkl]	43	53	69
	3	[hkl]	67	41	38	BaO ₁₂	2	[hkl]	80	28	63
	4	[hkl]	67	41	38		3	[hkl]	80	28	63
	5	[hkl]	79	70	70		4	[hkl]	67	28	71
	6	[hkl]	79	70	70		5	[hklk]	67	28	71
	7	[hkl]	74	53	70		6	[hkl]	36	55	87
	8	[hkl]	74	53	70		7	[hkl]	36	55	87
Средний угол по осям θ_{ts}			67	60	54		8	[h0l]	44	90	6
Мелилит	1	[hkl]	19	50	64		9	[00l]	90	90	0
CaO ₈	2	[hkl]	84	46	64		10	[hkl]	74	65	31
	3	[hkl]	40	55	50		11	[hkl]	74	65	31
	4	[0kl]	90	57	50		12	[hkl]	43	55	69
	5	[hkl]	53	31	59	Средний угол по осям θ_{ts}			63	54	57
	6	[hkl]	55	35	55						
	7	[hkl]	46	73	55						
	8	[hkl]	66	48	55						
Средний угол по осям θ_{ts}			57	48	56						

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
ДАННЫЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СРЕДНЕЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ В СТРУКТУРНЫХ
МОТИВАХ РАЗНОГО ТИПА ПО НАПРАВЛЕНИЯМ ОСЕЙ А, В И С

Таблица 3.1.

Данные для расчета средней поляризуемости в островных кольцах
из тетраэдров SiO_4 по формуле $(p \cdot \alpha_{\text{Me}} + \gamma \cdot \alpha_{\text{O}} + m \cdot \alpha_{\text{O}} \cdot \cos \theta_i) / P_i$

Оси	Трехчленные									
	Одинарные					Двойные				
	$p \cdot \alpha_{\text{Me}}$	$\gamma \cdot \alpha_{\text{O}}$	$m \cdot \alpha_{\text{O}}$	θ_i	P_i	$p \cdot \alpha_{\text{Me}}$	$\gamma \cdot \alpha_{\text{O}}$	$m \cdot \alpha_{\text{O}}$	θ_i	P_i
А	3	9	12	50	10	6	18	24	50	20
В	4	12	16	64	22	8	20	32	64	44
С	6	18	24	65	12	12	30	48	65	12
Четырехчленные										
А	3	9	12	45	4	6	18	24	45	28
В	4	12	16	65	32	8	20	32	65	64
С	6	18	24	65	16	12	30	48	65	16
Шестичленные										
А	3	9	12	50	20	6	18	24	50	40
В	4	12	16	64	44	8	20	32	64	88
С	6	18	24	65	24	12	30	48	65	24

Таблица 3.2

Величины средних углов θ_i (град) и количества рядов P_i в структурном мотиве
метасиликатных цепей из тетраэдров

Цепи в минерале	Ориентация тетраэдра	Оси	θ_i	P_i	Цепи в минерале	Ориентация тетраэдра	Оси	θ_i	P_i
Пироксен	По оливину	А	53	24	Пироксен	С поворотом на 90° (ангидрит)	А	55	32
		В	59	32			В	61	24
		С	62	13			С	63	13
Метагерманат	По оливину	А	53	12	Метагерманат	С поворотом на 90° (ангидрит)	А	55	14
		В	59	16			В	61	12
		С	62	7			С	63	7
Пироксен	С поворотом на 45° (топаз)	А	57	26	Волластонит	Волластонит	А	62	40
		В	53	28			В	62	34
		С	64	13			С	47	17
Метагерманат	С поворотом на 45° (топаз)	А	57	14	Батисит	Батисит	А	62	48
		В	53	12			В	62	48
		С	64	7			С	59	17

Примечание: В формуле $(X + Y \cos \theta_i) / P_i$ для расчета поляризуемости метагерманата и волластонита $X = 2\alpha_{\text{Si}} + 6\alpha_{\text{O}}$; $Y = 8\alpha_j$; пироксена и батисита $X = 4\alpha_{\text{Si}} + 12\alpha_{\text{O}}$; $Y = 16\alpha_j$

Таблица 3.3.

Величины средних углов θ_t (град) и количества рядов P_t в структурном мотиве лент из тетраэдров

Ориентация тетраэдра	Оси	Силлиманит*		Амфибол		Ксонотлит		Ортоклаз	
		θ_t	P_t	θ_t	P_t	θ_t	P_t	θ_t	P_t
По оливину	A	62	33	49	70	47	94	63	108
	B	59	40	61	37	62	45	63	44
	C	53	13	62	25	62	23	52	24
С поворотом на 45°	A	73	33	86	61	88	80	75	93
	B	74	45	29	68	73	68	75	88
	C	53	13	62	25	62	34	52	24
С поворотом на 90°	A	28	48	41	40	43	45	27	44
	B	31	33	29	57	34	34	27	108
	C	53	13	62	25	23	23	52	24

Примечание: В формуле $(X + Y \cos \theta_t) / P_t$ для расчета поляризуемости силлиманита $X = 6\alpha_{Si} + 15\alpha_O$; $Y = 24\alpha_j$; амфибола $X = 12\alpha_{Si} + 34\alpha_O$; $Y = 48\alpha_j$; ксонотлита $X = 16\alpha_{Si} + 46\alpha_O$; $Y = 64\alpha_j$; ортоклаза $X = 16\alpha_{Si} + 44\alpha_O$; $Y = 64\alpha_j$

Таблица 3.4.

Величины средних углов θ_t (град) и количества рядов P_t в структурном мотиве изолированных кремнекислородных тетраэдров

Оси	Оливин		Топаз		Барит		Ангидрит		Шеелит	
	θ_t	P_t	θ_t	P_t	θ_t	P_t	θ_t	P_t	θ_t	P_t
A	53	7	57	8	56	6	55	9	52,5	9
B	59	9	52	7	62	7	61	7	52,5	9 ^D
C	62	7	52	6	57	9	63	7	53	9

Примечание: 1) В формуле $(X + Y \cos \theta_t) / P_t$ для расчета поляризуемости

$X = 1\alpha_{Si} + 4\alpha_O$; $Y = 4\alpha_j$;

2) ^D Рассчитано для направления диагонали квадрата

Таблица 3.5.

Величины средних углов θ_t (град) и количества рядов P_t в структурном мотиве лент из тетраэдров

Лента в минерале	Ориентация тетраэдра	Оси	θ_t	P_t	Лента в минерале	Ориентация тетраэдра	Оси	θ_t	P_t
Виноградовит	По в-тридимиту	A	53	47	Натролит	По оливину	A	62	48
		B	59	58			B	59	32
		C	62	24			C	53	25
Нарсарсу-кит	По оливину	A	53	48	Власовит	По бариту	A	57	60
		B	62	48			B	56	37
		C	59	34			C	62	37

Примечание: В формуле $(X + Y \cos \theta_t) / P_t$ для расчета поляризуемости виноградовита $X = 8\alpha_{Si} + 18\alpha_O$; $Y = 32\alpha_j$; нарсарсукиита $X = 8\alpha_{Si} + 24\alpha_O$; $Y = 32\alpha_j$; натролита $X = 10\alpha_{Si} + 23\alpha_O$; $Y = 40\alpha_j$; власовита $X = 8\alpha_{Si} + 23\alpha_O$; $Y = 32\alpha_j$

Таблица 3.6.

Величины средних углов θ_i (град) и количества рядов P_i в структурном мотиве секток (слоев) из тетраэдров в каркасе

Сетки в минерале	Структурный мотив	Оси	θ_i	P_i	Сетки в минерале	Структурный мотив	Оси	θ_i	P_i
β - тридимит	В изолированном тетраэдре	A, B D C	41 59 51	7 7 7	Мелилит MgO_4	В изолированном тетраэдре	A B C	54.5 57 55	9 9 8
β -тридимит	Сетка в каркасе	A, B D C	41 59 51	36 51 22	Мелилит MgO_4	Сетка из пятичленных колец	A B C	58 52 59	28 28 32
α - кристобалит	В изолированном тетраэдре	A, B C			Мелилит SiO_4	В изолированном тетраэдре	A B C	62 47 63	8 7 7
α - кристобалит	Каркас	A, B C	65 51	24 28	Андалузит SiO_4	В изолированном тетраэдре	A B C	59 56 72	5 9 7
α - $Li_2Si_2O_5$	В изолированном тетраэдре	A B C	65 51	7 9	Андалузит SiO_4	Сетка из колец тетраэдров и пятивершинников	A B C	57 56 70	44 48 80
α - $Li_2Si_2O_5$	Сетка	A B C	57 62 56	36 33 17	Андалузит AlO_5	В изолированном тетраэдре	A B C	56 56 68	9 7 9

Примечание: В формуле $(X + Y \cos \theta_i) / P_i$ для расчета поляризуемости в изолированном тетраэдре $X = 1\alpha_{Si} + 4\alpha_O$; $Y = 4\alpha_j$; в сетке β -тридимита $X = 6\alpha_{Si} + 18\alpha_O$; $Y = 24\alpha_j$; в сетке α - $Li_2Si_2O_5$ $X = 6\alpha_{Si} + 12\alpha_O$; $Y = 24\alpha_j$; для тетраэдров мелилита и андалузита $X = 1\alpha_{Si} + 4\alpha_O$; $Y = 4\alpha_j$; для сетки мелилита $3\alpha_{Si} + 2\alpha_{Mg} + 14\alpha_O$; $Y = 20\alpha_j$; для пятивершинника AlO_5 в андалузите $X = 1\alpha_{Si} + 5\alpha_O$; $Y = 5\alpha_j$; для сетки тетраэдров и пятивершинников в андалузите $4\alpha_{Si} + 4\alpha_{Al} + 18\alpha_O$; $Y = 36\alpha_j$

Таблица 3.7.

Величины средних углов θ_t (град) и количества рядов P_t в структурном мотиве цепей из октаэдров

Цепи в минерале	Структурный мотив	Оси	θ_t	P_t	Цепи в минерале	Структурный мотив	Оси	θ_t	P_t
Андалузит	В изолированном октаэдре	A B C	63 55 57	13 13 9	Диаспор	В изолированном октаэдре	A B C	59 56 55	9 13 13
Андалузит	Цепи октаэдров с общими ребрами	A B C	63 55 57	24 24 9	Диаспор	Сдвоенные цепи	A B C	59 56 55	18 42 46
Силлиманит	В изолированном октаэдре	A B C	53 58 60	13 10 9	Оливин	В изолированном октаэдре	A B C	54 58 58	8 7 5
Силлиманит	Цепи октаэдров с общими ребрами	A B C	53 58 60	25 14 17	Оливин	Ступенчатые цепи	A B C	54 54 58	31 30 21
Рутил	В изолированном октаэдре	A, B C D	58 55 66	13 11 9	Топаз	В изолированном октаэдре	A B C	53 54 62	13 13 9
Рутил	Цепи октаэдров с общими ребрами	A, B C D	58 55 66	24 11 14	Топаз	Зигзагообразные цепи	A B C	53 54 62	72 46 44

Примечание: В формуле $(X + Y \cos \theta_t) / P_t$ для расчета поляризуемости в изолированном октаэдре $X = 1\alpha_{Me} + 6\alpha_O$; $Y = 6\alpha_j$; в цепях андалузита, силлиманита, рутила $X = 2\alpha_{Me} + 7\alpha_O$; $Y = 12\alpha_j$; в цепях оливина $X = 4\alpha_{Me} + 9\alpha_O$; $Y = 24\alpha_j$; в цепях топаза $X = 4\alpha_{Me} + 20\alpha_O$; $Y = 24\alpha_j$; в цепях диаспора $X = 4\alpha_{Al} + 18\alpha_O$; $Y = 24\alpha_j$

Таблица 3.8.

Величины средних углов θ_t (град) и количества рядов P_t в структурном мотиве из слоев октаэдров

Слои в минерале	Структурный мотив	Оси	θ_t	P_t	Слои в минерале	Структурный мотив	Оси	θ_t	P_t
Бемит	В изолированном октаэдре	A B C	57 58 65	9 11 9	$Mg(OH)_2$	Слои в плоскости (001), общие ребра	A, B C D	62 55 53	22 64 36
Бемит	Двойные волнистые слои, общие ребра	A B C	57 58 65	30 54 28	Корунд	В изолированном октаэдре	A, B C D	51 59 59	12 13 11
$Mg(OH)_2$	В изолированном октаэдре	A, B C D	62 55 53	9 13 13	Корунд	Слои в плоскости (001), общие грани	A, B C D	51 59 59	36 54 39

Примечание: В формуле $(X + Y \cos \theta_t) / P_t$ для расчета поляризуемости в изолированном октаэдре $X = 1\alpha_{Al} + 6\alpha_O$; $Y = 6\alpha_j$; в слоях бемита $X = 8\alpha_{Al} + 24\alpha_O$; $Y = 48\alpha_j$; в слоях $Mg(OH)_2$ $X = 7\alpha_{Mg} + 14\alpha_O$; $Y = 42\alpha_j$; в слоях корунда $X = 6\alpha_{Al} + 15\alpha_O$; $Y = 36\alpha_j$;

Таблица 3.9.

Величины средних углов θ_i (град) и количества рядов P_i в структурном мотиве из полиэдров MeO_8 , MeO_9 и MeO_{12}

Минерал	Структурный мотив	Оси	θ_i	P_i	Минерал	Структурный мотив	Оси	θ_i	P_i
Ангидрит	В изолированном полиэдре CaO_8	A	45	13	Фатерит	В изолированном полиэдре CaO_8	A	64	13
		B	62	13			B	52	17
		C	65	13			C	58	17
Ангидрит	Каркас, общие ребра полиэдров CaO_8	A	45	23	Фатерит	Каркас, общие ребра полиэдров CaO_8	A	64	25
		B	62	22			B	52	29
		C	65	20			C	58	26
Мелилит	В изолированном полиэдре CaO_8	A,B	49	14	Арагонит	В изолированном полиэдре CaO_9	A	56	18
		C	56	17			B	72	15
		D	48	11			C	42	11
Мелилит	Слои в (001), общие вершины полиэдров	A,B	49	52	Арагонит	Каркас, общие ребра и грани	A	56	51
		C	56	64			B	72	39
		D	48	40			C	42	27
Шеелит	В изолированном полиэдре CaO_8	A, B	53	17	Барит	В изолированном полиэдре BaO_{12}	A	54	25
		C	60	13			B	57	20
		D	56	11			C	61	23
Шеелит	Зигзагообразные цепи, общие ребра полиэдров	A, B	53	32	Барит	Каркас, общие грани	A	54	77
		C	60	26			B	57	64
		D	56	30			C	61	76

Примечание: В формуле $(X + Y \cos \theta_i) / P_i$ для расчета поляризуемости в изолированном полиэдре $X = 1\alpha_{\text{Ca}} + 8(9, 12)\alpha_{\text{O}}$; $Y = 8(9, 12)\alpha_j$; в каркасе ангидрита и фатерита $X = 4\alpha_{\text{Ca}} + 8\alpha_{\text{O}}$; $Y = 32\alpha_j$; в слоях мелилита $X = 4\alpha_{\text{Ca}} + 28\alpha_{\text{O}}$; $Y = 32\alpha_j$; в цепях шеелита $X = 4\alpha_{\text{Ca}} + 7\alpha_{\text{O}}$; $Y = 32\alpha_j$; в каркасе арагонита $X = 3\alpha_{\text{Ca}} + 21\alpha_{\text{O}}$; $Y = 27\alpha_j$; в каркасе барита $X = 4\alpha_{\text{Ba}} + 32\alpha_{\text{O}}$; $Y = 48\alpha_j$.

Таблица 3.10.

Величины средних углов θ_i (град) и количества рядов P_i в структурном мотиве из треугольников MeO_3 и угловых связей О-Н...О

Минерал	Структурный мотив	Оси	θ_i	P_i	Минерал	Структурный мотив	Оси	θ_i	P_i
Кальцит	Изолированный треугольник CO_3	A	40	5	Бемит	Зигзагообразные цепи О-Н...О в (010)	A	90	9
		C	90	7			B	45	5
Арагонит	Изолированный треугольник CO_3	A	90	7			C	45	3
		B	40	5	Диаспор	Изолированные гантели О-Н...О в (001)	A	28	5
		C	90	7			B	63	5
Фатерит	Изолированный треугольник CO_3	A	31	5			C	90	5
		B	90	7	Брусит	Двойные 6-членные кольца в (0001)	A	70	9
		C	59	5			C	34	7

Примечание: В формуле $(X + Y \cos \theta_i) / P_i$ для расчета поляризуемости в изолированном полиэдре карбонатов $X = 1\alpha_{\text{C}} + 3\alpha_{\text{O}}$; $Y = 3\alpha_j$; для угловых связей бемита $X = 2\alpha_{\text{H}} + 3\alpha_{\text{O}}$; $Y = 4\alpha_j$; для гантелей О-Н...О $X = 1\alpha_{\text{H}} + 2\alpha_{\text{O}}$; $Y = 2\alpha_j$; для колец брусита $X = 4\alpha_{\text{H}} + 4\alpha_{\text{O}}$; $Y = 10\alpha_j$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4
РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ОПТИЧЕСКОЙ ОРИЕНТИРОВКИ

Таблица 4.1.

**Результаты расчета плотности поляризуемости и оптической ориентировки
в бинарных соединениях**

Соединение	Эксперим. ориентировка	Расчет			Соединение	Экспер. ориентировка.	Расчет		
		$\Sigma \alpha$	$\Phi \cdot 10^3$	Ориентировка			$\Sigma \alpha$	$\Phi \cdot 10^3$	Ориентировка
TiO ₂	Anp	32,3	30	ANp	α -SiO ₂	ANg	43,2	11	ANg
	CNg	35,2	40	CNg		CNp	43,5	6	CNp
SnO ₂	Anp	30,3	23	ANp	Кварц	ANp	31,1	13	ANp
	CNg	32,0	32	CNg		CNg	31,6	13	CNg
SiO ₂	Anp	16,4	19	ANp	GeO ₂	ANp	41,0	16	ANp
	CNg	17,4	27	CNg		CNg	41,8	16	CNg
GeO ₂	Anp	24,9	25	ANp	Тридимит	ANp	32	4	ANp
	CNg	25,8	33	CNg		CNg	42	8	CNg
MgF ₂	Anp	12,6	11	ANp	Лед	ANp	18,0	9	ANp
	CNg	13,3	15	CNg		CNg	18,9	45	CNg
BeO	Anp	8,7	37	ANp	Корунд	ANg	82,9	12	ANg
	CNg	7,9	57	CNg		CNp	79,2	4	CNp
ZnO	Anp	17,4	70	ANp	Ga ₂ O ₃	ANg	154,2	18	ANg
	CNg	13,5	110	CNg		CNp	148,1	7	CNp
SiC	Anp	18,2	63	ANp	CaI ₂	ANg	132,4	49	ANg
	CNg	15,8	83	CNg		CNp	136,4	40	CNp
AlN	Anp	34,9	32	ANp	MgCl ₂	ANg	25,9	25	ANg
	CNg	35,1	41	CNg		CNp	27,2	14	CNp

Таблица 4.2.

**Результаты расчета плотности поляризуемости и оптической ориентировки
в соединениях типа ABX**

Минерал	Экспер. ориентировка	Связи с $W/k > 1/2$		Связи с $W/k < 1/2$		Расчет для ячейки		
		$\Phi \cdot 10^3$	Ориентировка	$\Phi \cdot 10^3$	Ориентировка	$\Sigma \alpha$	$\Phi \cdot 10^3$	Ориентировка
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>
Кальцит	ANg	7,3	ANg	2,6	ANp	87,9	3,3	ANg
	CNp	2,2	CNp	3,0	CNg	82,0	3,0	CNp
Магнезит	ANg	5,5	ANg	2,0	ANp	68,8	3,5	ANg
	CNp	2,7	CNp	3,9	CNg	68,0	3,1	CNp
Родохрозит	ANg	8,3	ANg	4,0	ANp	88,9	4,6	ANg
	CNp	4,0	CNp	4,5	CNg	85,9	4,2	CNp
Сидерит	ANg	8,0	ANg	3,5	ANp	88,0	4,1	ANg
	CNp	3,3	CNp	4,2	CNg	85,4	3,8	CNp
Смитсонит	ANg	6,8	ANg	3,5	ANp	81,7	4,1	ANg
	CNp	1,9	CNp	4,1	CNg	76,1	3,6	CNp
Арагонит	ANg	8,2	ANg	4,6	ANg	59,0	5,98	ANg
	BNm	6,8	BNm	3,8	BNp	58,8	5,96	BNm
	CNp	3,2	CNp	4,6	CNm	53,0	4,37	CNp
Стронцианит	ANg	8,0	ANg	4,6	ANg	67,2	6,3	ANg
	BNm	6,1	BNm	3,8	BNp	66,9	6,3	BNm
	CNp	3,5	CNp	4,5	CNm	62,0	4,8	CNp

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Витерит	ANg	10,1	ANg	5,0	ANg	84,4	6,33	ANg
	BNm	10,0	BNm	4,8	BNm	84,3	6,32	BNm
	CNp	8,1	CNp	3,8	CNp	78,3	4,80	CNp
Церуссит	ANg	16,0	ANg	9,2	ANg	126,8	10,7	ANm
	BNm	12,2	BNm	7,6	BNp	126,5	10,7	BNg
	CNp	7,0	CNp	9,0	CNm	126,0	8,7	CNp
Фатерит	ANp	6,0	ANm	3,8	ANp	53,4	4,4	ANp
	BNp	3,0	BNp	4,8	BNm	54,8	4,6	BNm
	CNg	6,3	CNg	5,9	CNg	58,7	6,9	CNg
Ангидрит	ANg	2,5	ANp	3,9	ANp	57,3	3,7	ANg
	BNm	3,3	BNg	4,0	BNm	59,0	3,0	BNp
	CNp	3,2	CNm	4,1	CNg	57,4	3,1	CNm
Барит	ANg	9,6	ANg	3,4	ANp	85,1	5,8	ANg
	BNm	6,5	BNm	3,8	BNm	94,7	5,6	BNm
	CNp	3,5	CNp	5,0	CNg	113,1	4,9	CNp
Целестин	ANg	9,3	ANg	3,0	ANp	73,9	5,6	ANg
	BNm	6,4	BNm	3,5	BNm	82,5	5,5	BNm
	CNp	3,3	CNp	5,0	CNg	100,9	4,8	CNp
Англезит	ANg	10,9	ANg	8,8	ANg	105,4	7,7	ANg
	BNm	10,0	BNm	8,5	BNm	115,2	7,6	BNm
	CNp	6,0	CNp	7,0	CNp	133,4	6,2	CNp
Авогадрит	ANp	6,6	ANg	1,5	ANm	53,1	3,6	ANp
	BNg	6,0	BNm	1,2	BNp	56,6	3,6	BNm
	CNm	1,8	CNp	3,8	CNg	53,4	2,8	CNg
Шеелит	ANp	8,7	ANg	3,1	ANp	162,0	4,1	ANp
	CNg	8,1	CNp	6,4	CNg	168,0	5,0	CNg
Вульфенит	ANg	9,9	ANg	7,0	ANp	214,0	9,4	ANp
	CNp	9,0	CNp	14,0	CNg	219,0	17,0	CNg
Форстерит	ANg	5,2	ANg	2,4	ANp	78,1	4,3	ANg
	BNp	4,9	BNp	2,9	BNm	66,7	4,0	BNm
	CNm	4,9	CNm	5,7	CNg	73,8	3,9	CNp
Фаялит	ANg	5,8	ANg	3,0	ANp	100,7	4,6	ANg
	BNp	5,1	BNp	3,4	BNm	101,4	4,3	BNm
	CNm	5,1	CNm	6,0	CNg	103,8	4,0	CNp
Тефроит	ANg	6,0	ANg	4,0	ANp	107,6	5,7	ANg
	BNp	5,8	BNp	4,4	BNm	108,6	5,3	BNm
	CNm	5,8	CNm	7,0	CNg	111,3	5,0	CNp
Топаз	ANp	4,3	ANp	2,1	ANp	79,8	2,7	ANp
	BNm	5,4	BNm	2,1	BNp	78,3	2,9	BNm
	CNg	7,0	CNg	4,5	CNg	71,8	5,8	CNg
Силлиманит	ANp	6,0	ANm	3,0	ANm	86,0	4,5	ANp
	BNm	5,4	BNp	2,5	BNp	77,0	4,8	BNm
	CNg	7,6	CNg	6,7	CNg	94,2	7,3	CNg
Окорманит	ANp	4,8	ANp	5,0	ANg	58,6	4,5	ANg
	CNg	5,4	CNg	2,9	CNp	71,4	4,2	CNp
Геленит	ANg	4,3	ANp	5,8	ANg	48,0	3,9	ANg
	CNp	4,5	CNg	3,6	CNp	51,5	3,4	CNp
Бёмит	ANg	6,2	ANp	6,8	ANp	34,2	7,2	ANp
	BNp	10,9	BNm	12,0	BNg	29,8	12,2	BNg
	CNm	14,5	CNg	8,6	CNm	29,0	10,2	CNm
Лепидокрокит	ANg	12,5	ANp	16,3	ANp	76,3	15,0	ANp
	BNp	20,8	BNm	27,8	BNg	72,1	27,3	BNg
	CNm	29,0	CNg	17,6	CNm	71,5	21,3	CNm

Окончание таблицы 4.2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Диаспор	ANg	17,3	ANg	5,5	ANp	36,8	15,4	ANg
	BNm	11,8	BNm	10,7	BNg	35,7	11,0	BNm
	CNp	9,0	CNp	9,2	CNm	36,8	9,1	CNp
Брусит	ANp	1,6	ANp	17,4	ANg	8,6	16,4	ANp
	CNg	40,0	CNg	6,9	CNp	10,3	21,3	CNg
Портландит	ANg	12,6	ANp	30,1	ANg	11,4	19,0	ANp
	CNp	34,7	CNg	10,6	CNp	13,5	20,6	CNg
Трифиллин	ANm	5,3	ANg	2,2	ANp	75,4	3,1	ANp
	BNg	4,9	BNm	2,7	BNm	78,7	4,5	BNm
	CNp	4,8	CNp	5,0	CNg	80,4	4,9	CNg
Литиофилит	ANp	5,2	ANg	2,0	ANp	75,4	3,0	ANp
	BNg	5,0	BNm	2,6	BNm	78,7	4,4	BNm
	CNm	4,6	CNp	4,8	CNg	80,4	4,7	CNg
Гётит	ANg	32,3	ANg	12,0	ANp	72,6	30,0	ANg
	BNp	23,1	BNm	21,1	BNg	70,5	22,3	BNm
	CNm	18,0	CNp	19,0	CNm	76,0	18,8	CNp
Андалузит	ANg	5,8	ANg	3,3	ANp	89,0	5,0	ANg
	BNm	5,0	BNm	4,2	BNm	92,7	4,7	BNm
	CNp	3,9	CNp	7,4	CNg	85,6	4,6	CNp

Научное издание

Порошина Инга Анатольевна

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ СТРУКТУРНОЙ РЕФРАКТОМЕТРИИ
И КРИСТАЛЛООПТИКИ ДЛЯ ДИСПЕРСНЫХ МИНЕРАЛОВ
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

МОНОГРАФИЯ

В авторской редакции

Подписано в печать 27.02.2014. Формат бумаги 60×84/8.

Печать RISO. Уч.-изд. л. 8,6. Усл. печ. л. 19,0.

Тираж 500 экз. Заказ №

ФГБОУ ВПО «Новосибирский государственный
педагогический университет»,

630126, г. Новосибирск, ул. Виллюйская, 28

Отпечатано:

ФГБОУ ВПО «НГПУ»